

**Über die Synthesen
von
borhaltigen, heterocyclischen Betainen**

von
Hans Baudisch
aus
Zittau

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Über die Synthesen
von
borhaltigen, heterocyclischen Betainen**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Hans Baudisch
aus
Zittau

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 21.7.1976

Vorsitzender der kommissarischen

Promotionskommission:

Prof.Dr. H.Remmert

Erstberichterstatter:

Prof.Dr. G.Hesse

Zweitberichterstatter:

Prof.Dr. P.v.R.Schleyer

Herrn Prof. Dr. Gerhard Hesse
danke ich für seine großzügige Förderung
und das mir entgegengebrachte Wohlwollen,
das es mir ermöglichte, ein Thema aus der
Organoborchemie von Herrn Akad. Dir. Dr.
Armin Haag zu bearbeiten, dem ich für viele
Diskussionen und wertvolle Anregungen
zu großem Dank verpflichtet bin.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
 <u>Allgemeiner Teil</u>	 4
 <u>Spezieller Teil</u>	 9
1. <u>Die Reaktion von Azodicarbonylverbindungen mit</u> <u>Trialkylboranen</u>	9
2. <u>Zum Mechanismus der Reaktion von Azodicarbonylver-</u> <u>bindungen mit Trialkylboranen</u>	10
2.1. Versuche, die Zwischenstufe XIV zu beweisen	10
2.1.1. Kreuzungsversuch durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Triäthylboran und Tri-n-butylboran	11
2.1.2. Umsetzung von Azodicarbonsäureester mit Boraphenalen	14
2.1.3. Hydroborierung des Azodicarbonsäurediäthylesters mit 9-Bora[3.3.1] bicyclononan (BBN)	16
2.2. Die Bildung des bicyclischen Systems aus XIV	19
2.3. Der Einfluß der Alkylreste am Bor auf den Ablauf der Reaktion	22
2.4. Die Möglichkeit eines radikalischen Ablaufs der Reaktion von Azodicarbonylverbindungen mit Alkylboranen	25

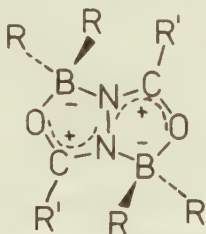
2.4.1. Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Triäthylboran in Gegenwart von Jod	25
2.4.2. Reaktion von Azodicarbonsäuredimethylester mit Tricyclohexylboran	26
2.4.3. Die Umsetzung von Azodibenzoyl mit Tribenzylboran	26
2.5. Umsetzung einer unsymmetrischen Azodicarbonyl- verbindung mit Boranen	28
2.5.1. Reaktion von N'-Benzoylazocarbonsäureäthylester mit Tribenzylboran	28
2.5.2. Umsetzung von N'-Benzoylazocarbonsäureäthylester mit Triäthylboran	31
3. Cyclisierende Kondensationen mit N,N'-Dicarbonyl- hydrazinen und verwandten Verbindungen	37
3.1. Reaktionen mit N,N'-Dibenzoylhydrazinen	37
3.1.1. Umsetzung von N,N'-Dibenzoylbenzylhydrazin mit Tribenzylboran	37
3.1.2. Reaktion von Dibenzoylhydrazin mit Tribenzylboran	39
3.1.3. Umsetzung von Dibenzoylhydrazin mit Tri(2-phenyläthyl)boran	42
3.1.4. Vergleichende Betrachtung der unter 3.1. dargestellten Verbindungen	44
3.2. Umsetzungen von Organoboranen mit Diformyl- und Diacetylhydrazin	44
3.2.1. Reaktion zwischen N,N'-Diformylhydrazin und Triphenylboran	45
3.2.2. Umsetzung von N,N'-Diformylhydrazin mit Tri(p-Fluorphenyl)-boran	47
3.2.3. Umsetzung von N,N'-Diformylhydrazin mit Tribenzylboran	49

3.2.4. Umsetzung von N,N'-Diacetylhydrazin mit Triphenylboran	51
3.2.5. Vergleichende Betrachtung der Infrarotspektren der bicyclischen Systeme	53
3.3. Umsetzungen von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Organboranen	56
3.3.1. Umsetzung von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tri-p-tolylboran	56
3.3.2. Umsetzung von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tribenzylboran	62
3.3.3. Umsetzung von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tricyclohexylboran	65
3.3.4. Das Verhalten von XXXVIII und XXXIX bei der Thermolyse	67
3.4. Umsetzungen von Oxalsäuredianiliden mit Triphenylboran	68
3.4.1. Umsetzung von Oxalsäuredianilid mit Triphenylboran	68
3.4.2. Umsetzung von Oxalsäure-di-o-toluidid mit Triphenylboran	70
3.4.3. Die Elektronenanregungsspektren der bicyclischen Betaine	
4. Weitere Synthesen von Heterocyclen mit der Gruppierung N-B-O	74
4.1. Reaktion von Orthoaminobenzophenon mit Triphenylboran	74
4.2. Umsetzung von 1,5-Diaminoanthrachinon mit Triphenylboran	77

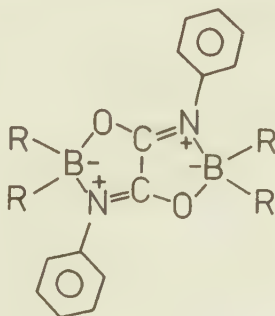
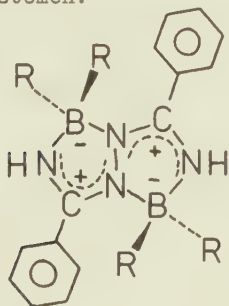
4.3. Umsetzung von Benzilmonohydrazon mit Triphenylboran . . .	79
5.1. Die Reaktion von Thiobenzanilid-S-oxid mit Organoboranen	81
5.1.1. Umsetzung von Thiobenzanilid-S-oxid mit Tribenzylboran zum 1:1-Addukt XLVII	81
5.1.2. Weiterreaktion des Adduktes XLVII zum Heterocyclus XLVIII	84
5.1.3. Umsetzung von Thiobenzanilid-S-oxid mit Triäthylboran	89
6. Ausblick und Überlegungen zu weiteren Reaktionen	93
7. Nomenklaturvorschlag	96
<u>Experimenteller Teil</u>	
1. Vorbemerkungen	97
2. Zur Darstellung einiger Ausgangsverbindungen	99
3. Durchführung der Versuche	100
<u>Literaturverzeichnis</u>	119

ZUSAMMENFASSUNG

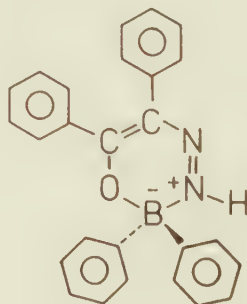
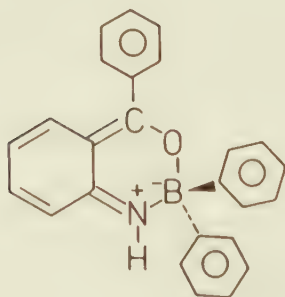
Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese verschiedener borhaltiger Heterocyclen. Ausgangspunkt ist die Umsetzung von α, α' -Dicarbonylazoverbindungen mit Alkylboranen, die zu einem Bicyclus mit Betainstruktur führt.



Ein vermutetes Zwischenprodukt dieser Reaktion konnte durch geeignete Wahl von R isoliert und der Reaktionsmechanismus weitgehend bewiesen werden. Es zeigt sich, daß dieser Bicyclus auch auf zwei anderen Wegen erhalten wird. Einmal durch Umsetzung von 9-Bora[3.3.1]-bicyclononan mit Azodicarbonsäure-ester, zum anderen bei der Reaktion von N, N' -Dicarbonylhydrazinen mit Alkyl- und Arylboranen. Dem letzten Reaktionsweg analog sind Synthesen weiterer Bicyclen, so mit N, N' -Bis(benzimidolyl)hydrazin oder Oxalsäureanilid zu den beiden folgenden Ringsystemen:

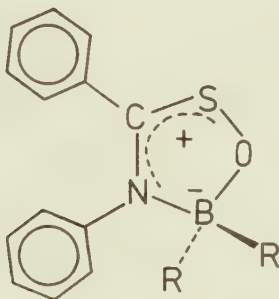


Daß es sich hierbei um cyclische Verbindungen und nicht um deren offenkettige Isomere handelt, wird durch die Auswertung der Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren bewiesen. Besonders die Infrarotspektren zeigen, daß in den aus N,N'-Dicarbonylazo- und -hydrazoverbindungen, sowie ihren Derivaten synthetisierten Betainstrukturen die positiven Ladungen weitgehend delokalisiert sind. Andererseits liegen in den aus Oxalsäuredianilid dargestellten Betainen echte C=N⁺-Doppelbindungen vor. Die ebene Anordnung des Ringgerüsts ist durch Modellbetrachtungen und die bei R' = C₆H₅ auftretende Fluoreszenz gesichert. Die Stabilität einiger Verbindungen gegenüber Oxidation und Hydrolyse ist sehr bemerkenswert. Diese sehr glatt verlaufenden Reaktionen zu den bicyclischen Betainen und die Möglichkeit, den spektroskopischen Strukturbeweis auf eine breitere Basis zu stellen, gaben Anlaß zur Synthese der folgenden Verbindungen, für die als Ausgangssubstanzen o-Aminobenzophenon und Benzilmonohydrazon eingesetzt wurden.



Insgesamt wurden 22 neue Verbindungen mit 8 unterschiedlichen mono- und bicyclischen Grundstrukturen dargestellt.

In weiterer Verfolgung des bewährten Syntheseprinzips führte die cyclisierende Kondensation von Thiobenzanilid-S-oxid mit Tribenzylboran bzw. Triäthylboran zu einem Fünfring mit vier Heteroatomen.



Ein derau- r Heterocyclus, der von fünf verschiedenen Atomen gebildet wird, ist meines Wissens noch nicht beschrieben worden.

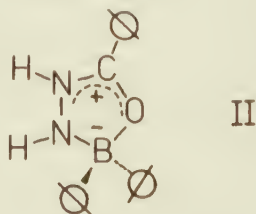
ALLGEMEINER TEIL

Die Zahl der Heterocyclen, die als Strukturelement C-B-N oder N-B-N im Ring enthalten, hat sich in den letzten Jahren gewaltig vermehrt. Die Grundlage für die Chemie der borhaltigen Heterocyclen ist die Tatsache, daß die als Lewisäure anzusehende Borverbindung mit Lewisbasen leicht ein Addukt bildet.

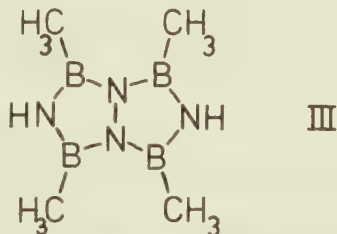


Dieses Addukt kann stabil sein (Boranate¹⁾, Aminborane²⁾), reversibel zerfallen, oder weiterreagieren und damit zu neuen Verbindungen führen.

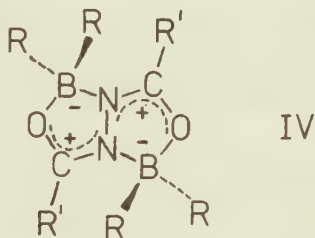
Erstens besteht die Möglichkeit der Eliminierung von R-Y, wobei dieser Schritt mehrfach ablaufen kann. Auf diese Weise gelangt man bei der Thermolyse von $[BH_3NH_3]$ zum Borazin³⁾, sowie durch Variation der Reste an Bor und Stickstoff zu dessen Homologen⁴⁾. Durch ähnliche Reaktionen wurden auch Strukturen erhalten, die Analogien mit den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen aufweisen. So synthetisierten Nöth und Mitarbeiter aus Benzoesäurehydrazid und N,N-Diäthylphenylaminoboran den Heterocyclus II, wobei Diäthylamin eliminiert wird⁵⁾.



Die von M.Hempel⁶⁾ aus Säurehydraziden und Boranen dargestellten Heterocyclen haben das gleiche Ringgerüst, jedoch abgesehen von den unterschiedlichen Substituenten teilweise andere Bindungsverhältnisse im Ringsystem. Einen vom Ringgerüst her vergleichbaren Bicyclus erhielten D.Nolle und H.Nöth bei der Reaktion von Bis-(methylthio-)methylboran mit Hydrazin und anschließendem Behandeln mit Ammoniak⁷⁾.



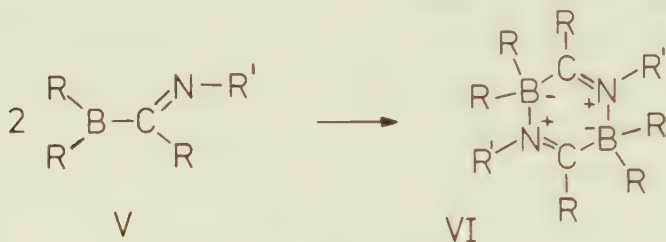
Auch die Umsetzungen von Hydrazodicarbonylverbindungen mit Organoboranen⁸⁾, die zum Bicyclus IV führen, gehören zu den cyclisierenden Kondensationen.



Ein zweiter Weg für das Addukt I weiterzureagieren besteht in der anionischen Wanderung eines Restes R vom Bor nach X oder Y. So entsteht bei der Umsetzung Trialkylboranen mit Isonitrilen⁹⁾ zuerst das Addukt I, das isoliert werden kann, wenn Triphenylboran eingesetzt wird¹⁰⁾.



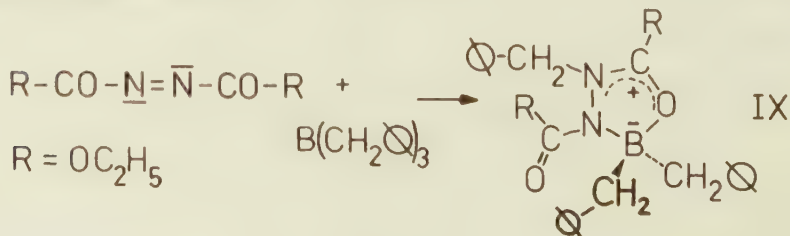
Nach der Wanderung eines Restes R zum Kohlenstoffatom entsteht die Zwischenstufe V, die sich zum Heterocyclus VI dimerisiert.



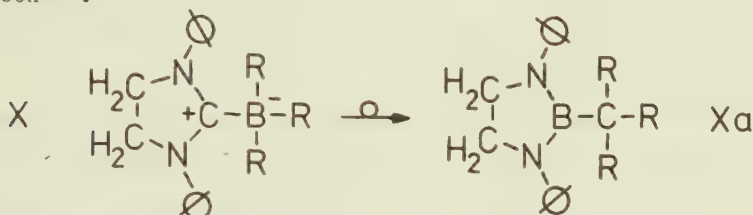
Bei höheren Temperaturen gelingt die Umlagerung eines zweiten Alkylrestes, wobei ein 1,4-Diaza-2,5-diboracyclonexan (VII) entsteht.



Völlig analog dazu verläuft die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Trialkylboranen ¹¹⁾ unter hohem Druck bei Raumtemperatur in Wasser, die zu einem 2,5-Diboradioxan-1,4 (VIII) führt. Die Reaktion von Azodicarbonsäurediäthylester mit Tribenzylboran ¹²⁾ ergibt einen Heterocyclus, der ebenfalls durch Wanderung eines Benzylrestes zum Stickstoff entstanden ist.

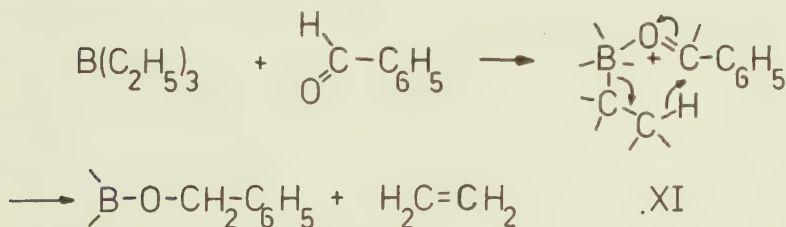


Schließlich sei noch die Umsetzung von Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden) mit Bortrialkylen angeführt, bei der über verschiedene Zwischenstufen (unter anderem X) eine Verbindung entsteht, in der alle drei ursprünglich am Bor befindlichen Reste umgelagert haben¹³⁾.



Alle diese Beispiele zeigen, daß anionotrope Wanderung von R dann eintritt, wenn Organoborane mit Mehrfachbindungssystemen umgesetzt werden.

Eine dritte Möglichkeit der Weiterreaktion des Adduktes I besteht darin, daß einer Eliminierung eine Hydridwanderung vorausgeht oder synchron mit dieser abläuft. Hierher genört die Darstellung von Borinsäureestern aus Bortrialkyl und Aldehyden¹⁴⁾, sowie die in



dieser Arbeit näher untersuchte Reaktion von Azodicarbonylverbindungen¹⁵⁾ mit Trialkylboranen. Ihr erster Schritt kann analog zu obigem Schema gesehen werden. A.G. Davies und Mitarbeiter hatten, ausgehend von Arbeiten über die Reaktion von cis-Azobenzol mit Trialkylboranen¹⁶⁾, ihre Ergebnisse auf die vorstehende Reaktion

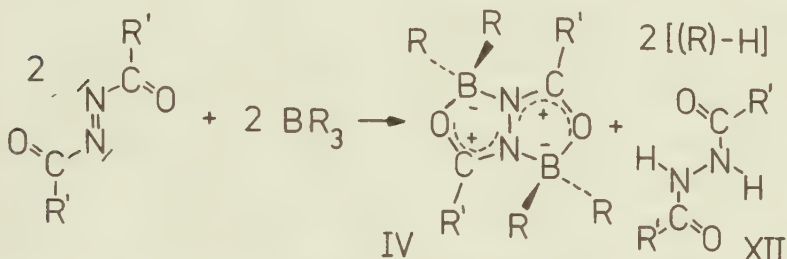
übertragen und die Struktur XIV als Endprodukt der Umsetzung formuliert¹⁷⁾. Die Bildung des bicyclischen Systems IV, wie in ³⁾ und ¹⁸⁾ beschrieben, war ihnen entgangen, da sie die Ansätze hydrolytisch aufarbeiteten.

Alle diese Reaktionswege können bei der Synthese von bornartigen Heterocyclen beschritten werden, wobei, gemessen an der Zahl der dargestellten Verbindungen, der erste, die cyclisierende Kondensation sicherlich überwiegt. Auf diese Weise wurde auch das Ringsystem mit fünf verschiedenen Atomen synthetisiert, zu dem es zumindest in der Biochemie kein Analogon zu geben scheint. Fünfringe mit vier unterschiedlichen Atomen sind in großer Zahl bekannt. Vor allem Ringe mit dem Gerüst C-B-O-N in nahezu allen denkbaren Variationen, aber auch C-B-S-N und C-B-S-O, wobei eines dieser Atome zweimal vorkommt. Da eine Literaturübersicht in diesem Rahmen viel zu weit führen würde, sei lediglich auf die Monographien^{1),2),19),20)} hingewiesen.

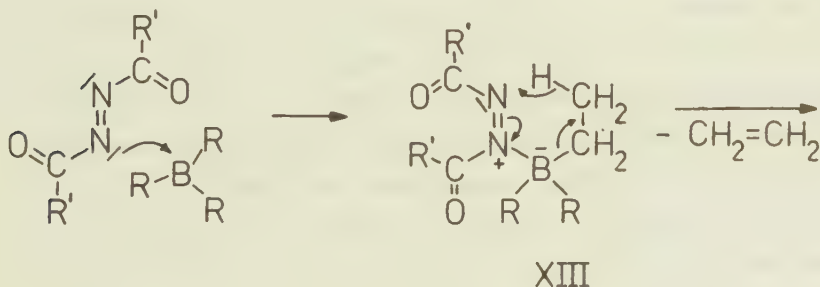
S P E Z I E L L E R T E I L

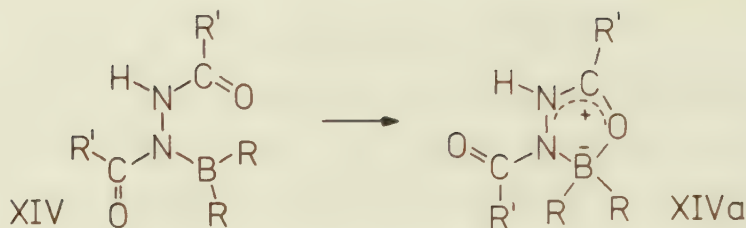
1. Die Reaktion von Azodicarbonylverbindungen mit Trialkylboranen

Die exotherme Reaktion zwischen einem Azodicarbonsäureester und Trialkylboran läuft nach folgender Bruttogleichung quantitativ ab^{8),18)}.



Tropft man das Boran zur Lösung der Azoverbindung (in Äther, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff), so erfolgt spontane Reaktion, die mit der Entfärbung der Lösung nach Zugabe der äquivalenten Menge Boran endet. Die Temperatur, bei der die Reaktion einsetzt, ist von R und dem Lösungsmittel abhängig. Die Ausbeuten betragen für IV 70-80% und vom Hydrazoester können bis zu 93% der Theorie isoliert werden. Für den Ablauf der Reaktion wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:





XIV bzw. XIVa kann sich auch auf dem Weg über einen cyclischen Übergangszustand der beiden Reaktionspartner bilden, ohne daß das Addukt XIII formuliert werden muß. Zwei Moleküle XIV bzw. XIVa reagieren nun so miteinander, daß ein BR_2 -Rest des einen gegen ein Wasserstoffatom des anderen Moleküls ausgetauscht wird, wodurch die beiden Endprodukte Hydrazoester und Bicyclus IV entstehen. Diese Vorstellungen vom Mechanismus wurden durch den Ablauf der Reaktion gestützt, waren aber durch keine weiteren Beweise gesichert.

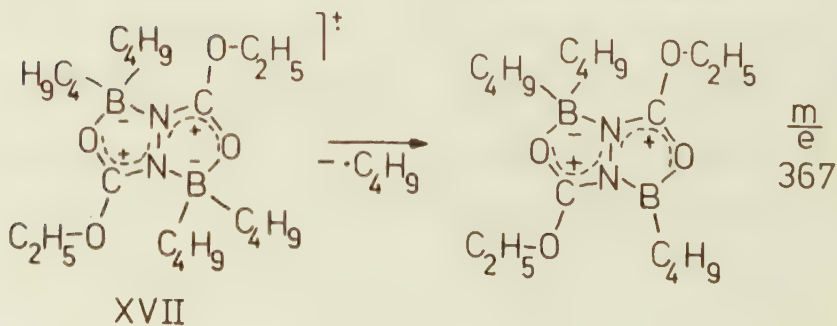
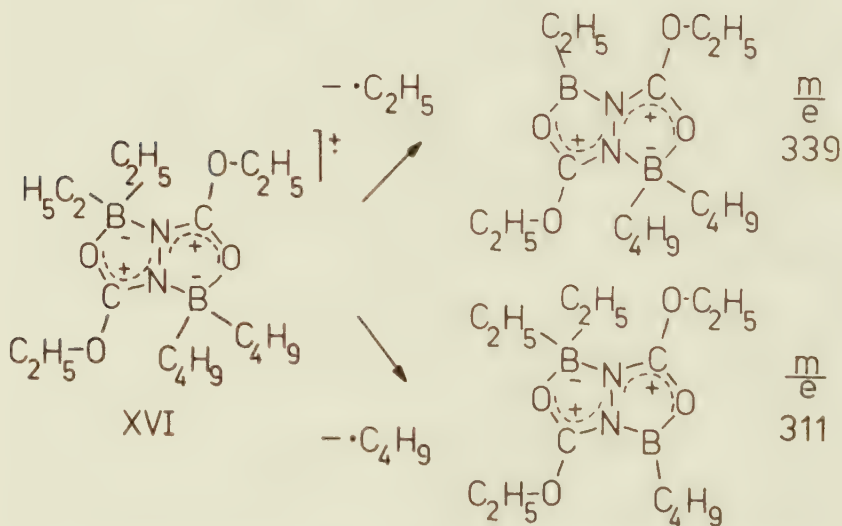
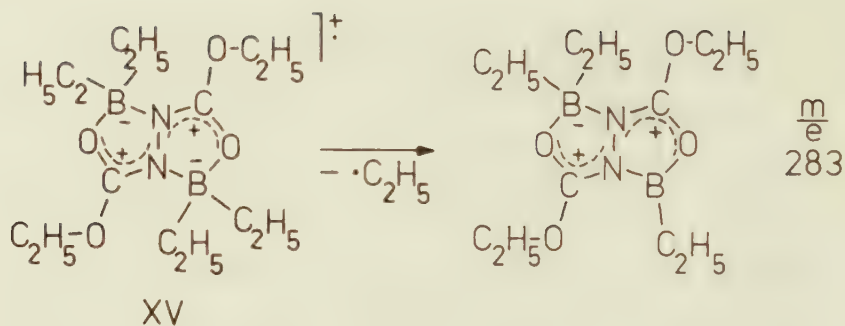
2. Zum Mechanismus der Reaktion von Azodicarbonylverbindungen mit Trialkylboranen.

2.1. Versuche, die Zwischenstufe XIV zu beweisen.

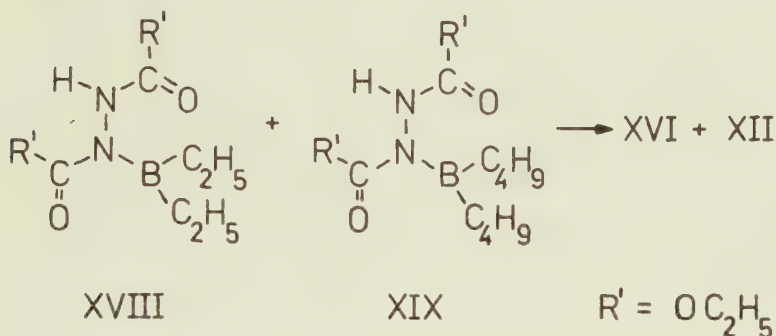
Im vorgeschlagenen Mechanismus dieser Reaktion ist die Verbindung XIV eine wichtige Stufe, und es mußte versucht werden, deren Existenz sicherzustellen. Das hing natürlich davon ab, welcher der beiden Teilschritte der Reaktion schneller ablaufen würde. Man kann annehmen, daß die Reaktion $\text{XIV} + \text{XIV} \longrightarrow \text{IV}$ sehr viel höhere sterische Anforderungen stellt, als der Angriff des Borans auf die Azoverbindung. Aus diesem Grunde erschien es aussichtsreich, einen Versuch bei möglichst tiefen Temperaturen in geeigneter Weise durchzuführen.

2.1.1. Kreuzungsversuch durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Triäthylboran und Tri-n-butylboran.

Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von Triäthylboran in Diäthyläther wird ein Tropfen einer ätherischen Azodicarbonsäurediäthylesterlösung zugegeben. Erst bei -80°C tritt langsame Entfärbung ein, die bei -60°C deutlich schneller wird. Nun wird bis zu dem Zeitpunkt Azoester zugegeben, an dem er nicht mehr entfärbt wird (1 Moläquivalent). Hydrazoester fällt nicht aus. Nun kühlt man erneut auf -80°C und setzt ein weiteres Moläquivalent Tri-n-butylboran zu, um dann wieder langsam zu erwärmen und Azoester zutropfen. Bei -50°C tritt erkennbare Reaktion ein, die bei -30°C rasch abläuft. Nachdem man auf -10°C erwärmt hat, fällt plötzlich Hydrazoester aus. Die farblose Flüssigkeit, die nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibt, erstarrt zu farblosen Kristallen. Nimmt man davon ein Massenspektrum auf, so zeigt sich, daß drei Substanzen entstanden sind, die sich durch charakteristische Fragmentationen identifizieren lassen. Das ist deshalb möglich, weil diese Verbindungen als Basispeak Ionen aufweisen, welche durch Abspaltung eines Restes R vom tetravalenten Bor entstehen. Ein Vergleich des Massenspektrums mit den Spektren von XV und XVII ergibt, daß Fragmentationen bei $m/e = 283$ und $m/e = 367$ diesen Verbindungen zuzuordnen sind, während die Fragmentationen bei $m/e = 311$ und 339 aufgrund ihrer wesentlich größeren Intensität vom Kreuzungsprodukt XVI stammen, indem entweder ein Butyl- oder Äthylrest am Bor fragmentiert werden.



Daraus läßt sich die Existenz von XIV eindeutig ableiten. XV und XVII sind Reaktionsprodukte, die im Fall getrennter Umsetzungen entstehen. XVI dagegen entsteht entweder bei der Umsetzung eines Borangemisches mit Azoester oder bei der Reaktion zwischen XVIII und XIX.

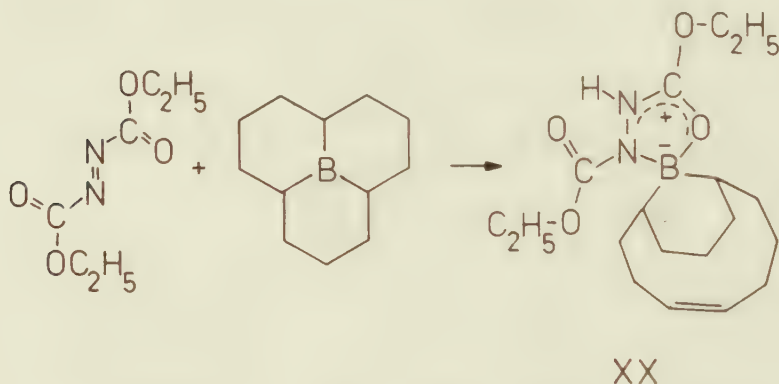


Da aber freies Triäthylboran nach dem ersten Abschnitt der Reaktion nicht mehr vorlag - der geringe Azoesterüberschuß wurde nicht mehr entfärbt - mußte bei -60°C XVIII in der Lösung vorliegen, das dann mit dem im zweiten Abschnitt entstehenden XIX zu XVI reagiert hatte. Die Möglichkeit, daß XV und XVIII bei Raumtemperatur BR_2 -Reste austauschen, wodurch ebenfalls XVI entstünde, konnte durch einen Mischversuch ausgeschlossen werden.

Nachdem feststand, daß XIV als Zwischenprodukt auftritt, wurde versucht, durch Einführen großer Alkylreste am Bor die Weiterreaktion zu verhindern und eine XIV entsprechende Verbindung in Substanz zu isolieren.

2.1.2. Umsetzung von Azodicarbonsäureester mit Boraphenalen

Es zeigt sich, daß Boraphenalen mit Azodicarbonsäurediäthylester glatt reagiert, aber lediglich den Monocyclus XX ergibt, der der Zwischenstufe XIVa entspricht.



Tropft man zu einer Lösung von Boraphenalen in Tetrahydrofuran einige Tropfen Azodicarbonsäureester, so erfolgt unterhalb von 0°C kaum Entfärbung. Oberhalb dieser Temperatur verläuft die Reaktion unter Erwärmung sehr rasch. Nach Zugabe der äquivalenten Menge erhält man eine hellgelbe Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das zu einem Harz erstarrt. Hydrazoester kann nicht isoliert werden. Alle Versuche, das Harz zum Kristallisieren zu bringen, scheiterten. Das Massenspektrum des Rohproduktes bestätigte die Vermutung, daß die gewünschte Verbindung entstanden war, daneben allerdings auch etwas vom Bicyclus. Infrarot- und Kernresonanzspektrum beweisen ebenfalls das Vorliegen dieser für den Reaktionsmechanismus so wichtigen Zwischenstufe, obwohl es leider nicht möglich war, sie

analysenrein zu isolieren. Aus diesem Grunde wird auf eine ausführliche Interpretation und bildliche Darstellung der Spektren verzichtet. Wichtigstes Indiz für XX ist sein Molekülion $m/e = 350$, dessen Isotopencluster, wie erwartet, ein Boratom im Molekül anzeigt. Um den Faktor 3 schwächer ist demgegenüber das Molekülion des Bicyclus bei $m/e = 524$ mit zwei Boratomen. Die Fragmentionen sind schwach und das Massenspektrum ähnelt dem von höheren Kohlenwasserstoffen. Das ^1H - NMR-Spektrum zeigt vier Signalgruppen mit den chemischen Verschiebungen $\tau = 3,1, 4,7, 5,8$ und $8,7$ im Verhältnis $1 : 2 : 4 : 24$, die sich zwanglos in dieser Reihenfolge dem einzelnen Proton am Stickstoff, den beiden olefinischen Protonen, den zwei nicht identischen O-CH_2 Gruppen und den Protonen des Ringgerüsts am Bor gemeinsam mit den beiden CH_3 -Gruppen zuordnen lassen. Das Infrarotspektrum schließlich unterstützt ebenfalls die vorgeschlagene Struktur. Eine NH-Valenzschwingung bei 3280 cm^{-1} , die Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} , sowie eine Absorption bei 1620 cm^{-1} für eine C=C-Doppelbindung passen sehr gut zu den übrigen spektroskopischen Befunden.

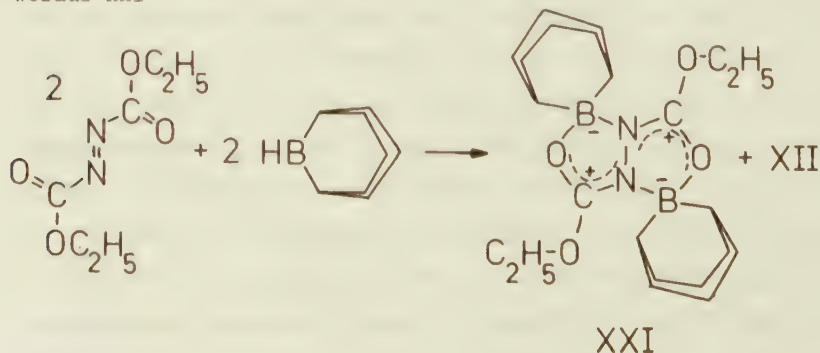
Es lag nahe, durch thermische Behandlung der Zwischenstufe den Bicyclus darzustellen. Erhitzt man das Rohprodukt längere Zeit auf 140°C , so kann man Hydrazoester isolieren, aber im Massenspektrum des Rückstandes tritt eine den Erwartungen entgegengesetzte Änderung im Intensitätsverhältnis zwischen $m/e = 350$ und $m/e = 524$ um den Faktor 3 ein. Es macht den Eindruck, als sei die Substanz teilweise polymerisiert. Leider erbrachte auch die Reaktion mit Azodicarbonsäuredimethylester nicht den gewünschten Erfolg, das entsprechende Derivat von XX in Reinsubstanz isolieren zu können. Doch zeigte das ^1H -NMR-Spektrum in diesem Fall sehr schön die zwei Singulets der beiden nicht identischen O-Methylgruppen. Sie sind

Gegenüber der Ausgangsverbindung um 0,15τ und 0,20τ nach höherem Feld verschoben.

Ein Versuch, mit Tricyclohexylboran zum gewünschten Ergebnis zu gelangen, scheiterte, weil dieses bei vergleichbaren Bedingungen nicht mit Azocarbonsäureester reagiert.

2.1.3. Hydroborierung des Azodicarbonsäurediäthylesters mit 9-Bora [3.3.1] bicyclononan (BBN)

Ein zusätzlicher, eleganter Beweis für XIV ergibt sich, wenn Azooester mit BBN umgesetzt wird. Es konnte erwartet werden, daß die Reaktion analog zu der mit C=C-Doppelbindungen²¹⁾ abläuft, was direkt zu XIV führen mußte. Die Entstehung von Bicyclus XXI war nach den Erfahrungen mit Boraphenalen fraglich, so daß die Möglichkeit bestand, auf diesem Wege die Zwischenstufe XIV zu isolieren. Suspensiert man BBN in Dichlormethan und gibt Azoester zu, so erfolgt bei Raumtemperatur keine erkennbare Reaktion. Nach gelindem Erwärmen tritt sofortige Entfärbung ein und die Umsetzung verläuft stark exotherm. Es entsteht eine klare Lösung, aus der reichlich ein weißer Niederschlag ausfällt. Es handelt sich um ein Gemisch aus Hydrazoester und Bicyclus (genauer Hexacyclus), woraus XXI

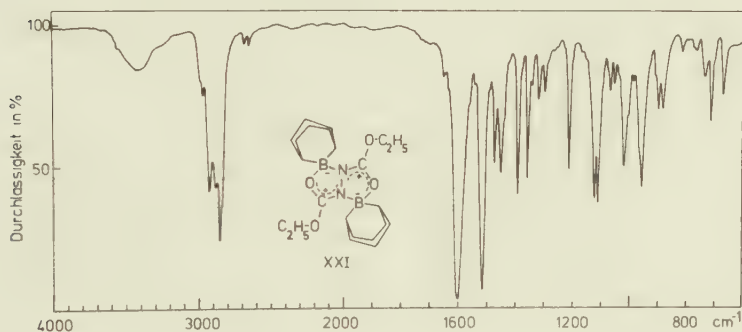


abgetrennt und aus Xylol umkristallisiert wird. Es sind prächtige, farblose Kristalle vom Smp. 235°C .

Es war zwar nicht gelungen, die zu XIV vergleichbare Substanz zu isolieren, aber die Entstehung des bicyclischen Systems bewies zusätzlich, daß sich im ersten Reaktionsschritt XIV bildet. Damit ist natürlich verbunden, daß der zweite Teilschritt der Reaktion nach $\text{XIV} + \text{XIV} \longrightarrow \text{IV} + \text{Hydrazoverbindung}$ abläuft, über den noch berichtet wird.

Diskussion der Spektren

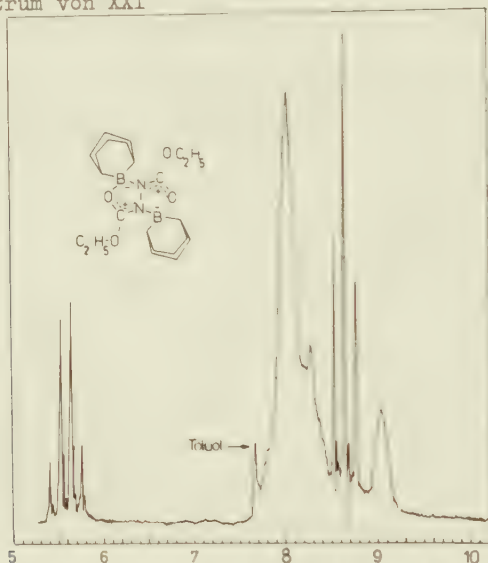
a) Infrarotspektrum von XXI



Das IR-Spektrum zeigt sehr anschaulich die für das bicyclische System typischen Banden²²⁾. Bei 1600 cm^{-1} und 1515 cm^{-1} liegen die einer symmetrischen bzw. asymmetrischen Gerüstschiwingung der $\text{N}^+-\text{C}^+-\text{O}^-$ -Gruppierung zugeordneten Absorptionen. Bemerkenswert sind die zwei Banden bei 2685 cm^{-1} und 2655 cm^{-1} , die man der C-H - Valenzschwingung der Wasserstoffatome am C-Atom des Brückenkopfes zuordnen könnte, obwohl sie sehr langwellig verschoben sind.

R. Damico gibt für α -ständige H-Atome am vierbindigen Bor 2770 cm^{-1} an²⁵⁾. Da jedoch im IR-Spektrum des BBN-Dimeren diese Banden ebenfalls an gleicher Stelle auftauchen, ist diese Zuordnung fraglich.

b) ^1H -NMR-Spektrum von XXI



80 mg in 0,8 ml o-Dichlorbenzol, 140°C, innerer Standard Toluol.

Das NMR-Spektrum ist bezüglich der Lage des Quartetts bei 5,60 und des Triplets bei 8,70 τ der beiden O-Äthylgruppen den bisher bekannten Bicyclen entsprechend. Bei 8,07 τ erscheinen die CH_2 - Protonen des BBN, während die Protonen an den Brückenköpfen bei 9,07 τ erscheinen.

c) UV-Spektrum und Massenspektrum von XXI

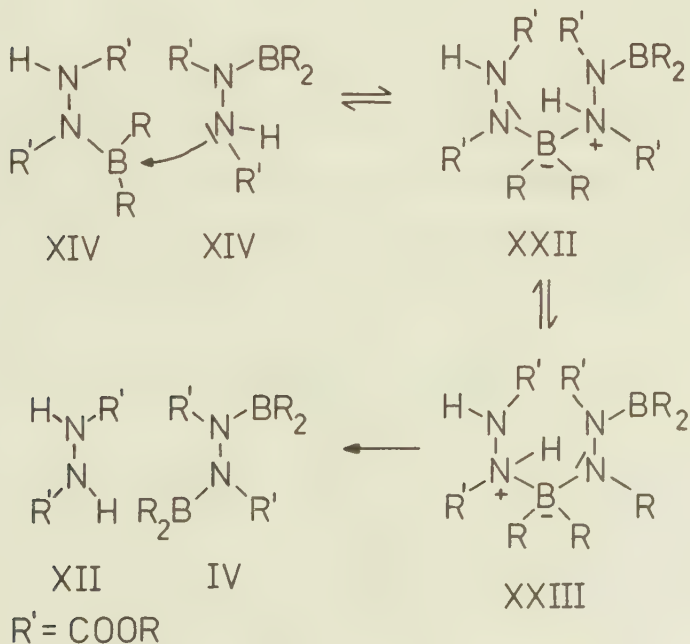
Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Substanz an Luft außerordentlich stabil ist, - die Probe zeigte nach vier Tagen das identische IR-Spektrum, - wurde versucht, ein UV-Spektrum aufzunehmen. In Chlo-

roform findet man eine Absorption 253 nm, die allerdings sehr rasch verschwindet, da die Verbindung in Lösung und in dieser geringen Konzentration schnell hydrolysiert wird. Es war nicht möglich, den Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Über die UV-Spektren dieser und verwandter Systeme wird noch ausführlich berichtet.

Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion bei $m/e = 416$ keine Fragmentionen vergleichbarer Intensität auf.

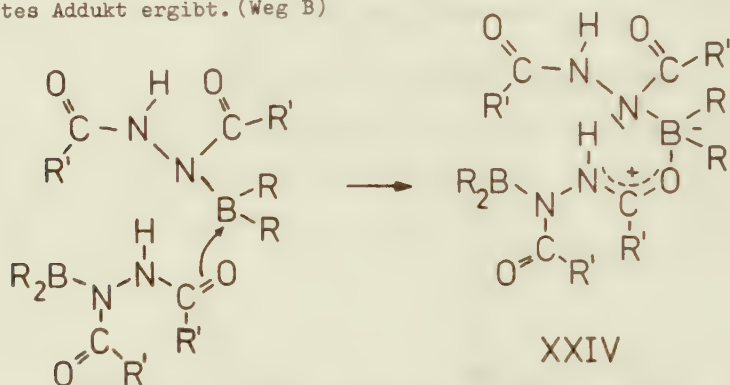
2.2. Die Bildung des bicyclischen Systems aus XIV

Die Entstehung des Heterocyclus IV aus dem Zwischenprodukt XIV ist im Wesentlichen auf zwei Wegen möglich. Im ersten Fall greift eine BR_2 -Gruppe die NH -Gruppierung eines zweiten Moleküls XIV an und bildet ein Addukt. (Weg A)

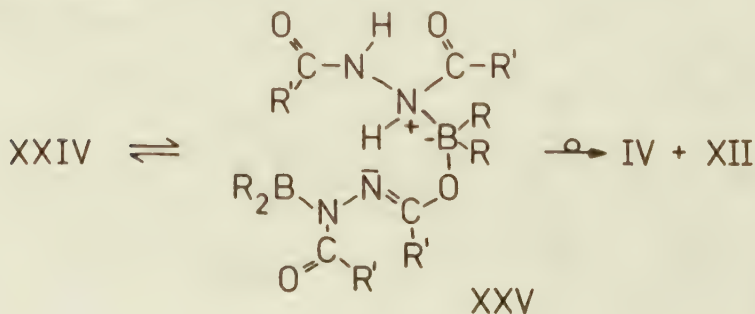


Dieses steht im Gleichgewicht mit seiner H-isomeren Form XXIII, die nach dem irreversiblen Öffnen der Adduktbindung die beiden Reaktionsprodukte IV (ringoffene Formulierung des Bicyclus) und Hydrazoester liefert.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die BR_2 -Gruppe an einem der Carbonylsauerstoffatome angreift und so ein mesomeriestabilisiertes Addukt ergibt. (Weg B)



Solche Addukte bilden sich zum Beispiel mit Formamid sehr leicht und sind außerordentlich stabil^{(24), (25)}. Eine Protonenwanderung über einen Sechsringübergangszustand führt zu XXV, das beim Zerfall wiederum die beobachteten Endprodukte entstehen läßt, wenn die BR_2 -Gruppe unter Rückbildung der Carbonylfunktion zum benachbarten Stickstoff wandert.



Eine Möglichkeit, A oder B experimentell zu untermauern, wurde nicht gefunden; doch ergibt sich, daß bei einer Diskussion die Argumente für Variante A sprechen.

Nöth schlägt für Umaminierungen am Bor²⁶⁾ einen Mechanismus vor, der A entspricht. Die eingangs erwähnte Synthese des Heterocyclus II aus Benzoessäurehydrazid und N,N-Diäthyl-diphenylaminoboran⁵⁾, die als solche betrachtet werden kann, läuft allerdings erst bei 150°C ab. Das entstehende Diäthylamin wird dabei laufend abdestilliert, so daß das Gleichgewicht stetig auf die Seite der weniger flüchtigen Verbindung II verschoben wird. Im Fall A liegen die Verhältnisse ähnlich. Einer Adduktbildung und Verschiebung eines Protons folgt der Zerfall von XXIII, bei der IV aufgrund der Bildung des stabilen bicyclischen Systems für die Rückreaktion nicht mehr zu Verfügung steht. Nur die Tatsache, daß Umaminierungen erst bei Temperaturen oberhalb 100°C ablaufen, spricht gegen die Anwendung dieses Mechanismus auf die Reaktion $XIV + XIV \rightarrow IV + XII$. Dieser Einwand gilt allerdings auch für B, denn die Bildung des Triphenylboran-Formamidadduktes wird beispielsweise bei 80°C beschrieben²⁷⁾. Zusätzlich gibt es aber noch zwei Punkte, die gegen B sprechen. Einmal ist nicht einzusehen, warum das mesomeriestabilisierte Addukt XXIV in XXV übergeht. Der zweite Grund ist die nach der Spaltung von XXV erneut notwendige Umlagerung. Deswegen wird Mechanismus A für diese Reaktion als der wahrscheinlichste angesehen.

2.3. Der Einfluß der Alkylreste am Bor auf den Ablauf der Reaktion

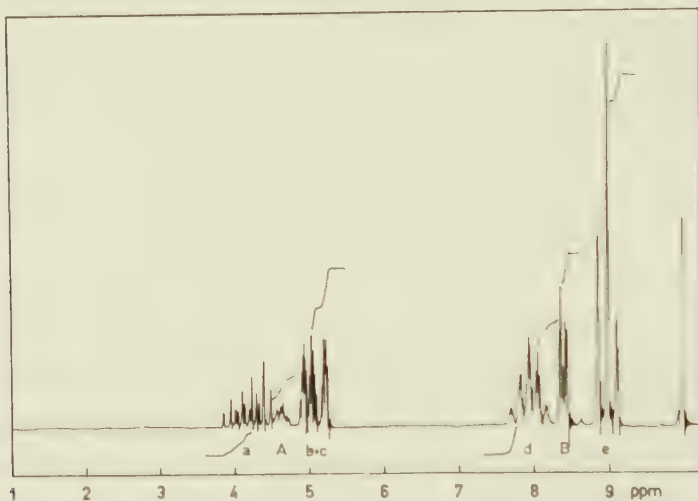
Schon bei den Umsetzungen von Triäthylboran und Tributylboran mit Azodicarbonsäurediäthylester war zu beobachten, daß deutliche Unterschiede in der Reaktivität der Borane gegenüber dem Azoester vorhanden sind. Diese Beobachtung wurde auch bei den Reaktionen weiterer eingesetzter Borane gemacht. Nimmt man als Maßstab für die Reaktivität diejenige Temperatur, bei der die Entfärbung des Azoesters gerade deutlich erkennbar wird, so erhält man folgende Reihe:

Triäthylboran	- 70°
Tri-n-butylboran	- 40°
Tri-i-butylboran	- 5°
Boraphenalen	0°
Tri-s-butylboran	+ 40°
Tricyclohexylboran	keine Reaktion

Man sieht, daß mit jeder zusätzlichen Verzweigung der Kohlenstoffkette in α - oder β -Stellung die Reaktion deutlich erschwert wird. Eine Ausnahme davon macht lediglich das Boraphenalen, welches wie Tricyclohexylboran oder Tri-s-butylboran sekundäre Kohlenstoffatome an das Boratom gebunden hat, aber wesentlich leichter reagiert als diese. Am Modell des Tricyclohexylborans sieht man, daß es unmöglich ist, die Ringe parallel zu der Bindungsebene des Boratoms einzustellen. Die Cyclohexylreste müssen mehr oder weniger senkrecht dazu stehen, wodurch die β -ständigen Wasserstoffatome das Bor käfigartig abschirmen und damit die Reaktion mit sperrigen Molekülen stark erschweren, wenn nicht ganz unmöglich machen. Demgegenüber ist beim Boraphenalen das Boratom für einen Angriff sehr leicht zugänglich. Dieser Unterschied muß besonders dann sehr deutlich werden, wenn ein Partner angreift, dessen nukleophiles Zentrum in ein

starres System eingebaut ist. Damit kommt man dem Problem, mit welchem Atom der Azoester das Boran angreift, ein weiteres Stück näher. Während die Carbonylgruppen sich quasi stäbchenförmig am Ende des Moleküls befinden, liegen die beiden Stickstoffatome im Zentrum des Moleküls räumlich sehr viel ungünstiger. Die Tatsache, daß Azoester mit Tricyclohexylboran überhaupt nicht reagiert, deutet darauf hin, daß der Angriff auf das Boran von den Stickstoffatomen ausgeht, der in diesem Fall aus den oben dargestellten Gründen ganz unmöglich ist. Käme der Angriff vom Carbonylsauerstoff, so wäre zu erwarten, daß bei höheren Temperaturen die Reaktion trotzdem abläuft. Zieht man zu diesen Überlegungen die Reaktion mit Hydrazoester hinzu, so wird der Sachverhalt noch deutlicher. Das Tri-n-butylboran reagiert mit Azoester bei -30°C , mit Hydrazoester bei $120^{\circ}-130^{\circ}\text{C}$. Tricyclohexylboran reagiert, wie erwähnt, mit Azoester überhaupt nicht, aber mit Hydrazoester bei $130^{\circ}-140^{\circ}\text{C}$. Da die Reaktionen mit Hydrazoester über ein Addukt am Sauerstoff ablaufen^{25,27)} und die Reaktionstemperaturen für das sterisch wenig gehinderte Tri-n-butylboran und das sterisch stark gehinderte Tricyclohexylboran gleich sind, kann man schließen, daß für die Carbonylgruppe die sterische Hinderung beim Angriff keine Rolle spielt. Das gleiche sollte dann annähernd aber auch für die Carbonylgruppen am Azoester gelten, so daß auch hier vergleichbare Reaktivitäten zu erwarten wären. Da dies nicht der Fall ist, kann man die Formulierung, daß der erste Schritt der Reaktion zwischen Azodicarbonylverbindung und Boran einen Angriff des Azostickstoffs auf das Boratom darstellt, als wohlbegründet ansehen. Ob dieser Angriff zum Addukt XIII führt oder lediglich Koordinationszentrum für einen Übergangszustand ist, aus dem heraus dann die Olefineliminierung erfolgt, ist in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung.

Hinweise auf die Situation vor und bei der Olefinabspaltung sollten durch einen Versuch mit Tri-sek-butylboran gewonnen werden. Führt man diese Reaktion in Xylol durch, so kommt sie erst bei 70° - 80°C so in Gang, daß sie von allein weiterläuft. Das gewonnene Butengemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht.



Lösung in CCl_4 ; innerer Standard TMS

Das NMR-Spektrum zeigt die Signale für beide in Frage kommenden Butene. Die mit a, b, c, d, e bezeichneten Signalgruppen stammen von Buten-1, die mit A, B markierten sind die von Buten-2²⁸⁾. Die Integration ergibt, daß ein Gemisch aus 80% Buten-1 und 20% Buten-2 vorliegt. Ob von Buten-2 beide cis/trans-Isomeren oder nur eines davon vorliegt, konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden. Zwei Vergleichsspektren zeigen, daß anscheinend beide Isomeren vorliegen. Das Verhältnis von Buten-1 zu Buten-2 macht deutlich, daß die

sterischen Anforderungen bei der Olefinabspaltung doch so groß sind, daß Buten-1 deutlich bevorzugt wird. Der 6-Ringübergangszustand, der zu ihm führt, ist sterisch günstiger.

2.4. Die Möglichkeit eines radikalischen Ablaufs der Reaktion von Azodicarbonylverbindungen mit Alkylboranen

Die bisher betrachteten Mechanismen lassen die Möglichkeit einer radikalischen Reaktion völlig außer acht. Das ist insofern problematisch, als die Neigung von Azoverbindungen zu Radikalreaktionen sehr groß ist²⁹⁾. Die thermische Zersetzung von Azodicarbonylverbindungen sei hier erwähnt³⁰⁾, die Reaktionen mit Olefinen³¹⁾, Ketonen³²⁾ und Aldehyden³³⁾ werden als Radikalreaktionen beschrieben. In allen diesen Fällen wird durch Temperaturerhöhung³¹⁾, Licht³⁴⁾ oder Radikalstarter³²⁾ die Reaktion ausgelöst. Von diesen Faktoren sind aber bei der Reaktion mit Trialkylboranen die ersten beiden nicht gegeben. Lediglich die Möglichkeit, daß ein Radikalstarter die Reaktion auslöst, die dann als Kettenreaktion abläuft, kommt in Frage. Die bei der Oxidation von Boranen auftretenden Peroxide³⁵⁾ könnten hierbei eine Rolle spielen.

2.4.1. Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Triäthylboran in Gegenwart von Jod.

Das Triäthylboran wird in n-Heptan vorgelegt und bei 0°C die tiefbraune Lösung von Jod in Azoester zugetropft. Es setzt sofort Reaktion ein und die Lösung färbt sich anfangs violett, später braun. Hydrazoester fällt schon nach sehr kurzer Zeit (wenige Tropfen) aus. Das Reaktionsprodukt ist identisch mit dem unter ⁸⁾beschriebenen, auch die Ausbeuten sind vergleichbar. Daß das Jod vom ent-

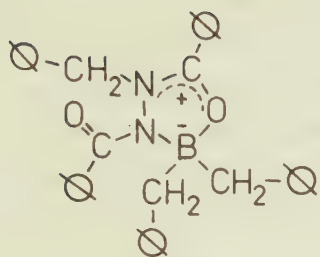
stehenden Atrialen nicht abgerufen wird, ist auf die Instabilität des 1,2 - Diglutamins zu beziehen, besonders aber in ätherischer Lösung³⁶⁾ und in Gegenwart von Jod³⁷⁾ zurückzuführen. Da Jod als Radikalfänger anzusehen ist³⁸⁾, kann ein Radikalmechanismus ausgeschlossen werden, weil zumindest eine starke Verbesserung der Reaktion zu erwarten wäre. Auch die Tatsache, daß Triäthylboran bei -70°C , Tri-*sek*-butylboran aber erst bei $+30^{\circ}\text{C}$ reagiert, spricht gegen den Ablauf über Radikale, weil der Angriff eines Radikals $\text{R}^{\bullet}$ oder $\text{R-O}^{\bullet}$ auf den Azoester sterisch keine Schwierigkeiten darstellt, also ein so großer Unterschied in der Reaktivität nicht eintreten würde.

2.4.2. Reaktion von Azodicarbonsäuredimethylester mit Tricyclohexylboran.

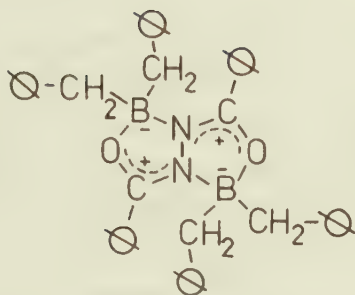
Versucht man die Komponenten in Äther umzusetzen, so erfolgt selbst bei Siedetemperatur keine Reaktion. In Xylol tritt bei 150°C zwar Reaktion ein, aber es wird nicht Cyclonexen, sondern Cyclonexan als Abspaltungsprodukt gefunden. Die Ausbeute an Bicyclus ist gering (15%), ein großer Teil des Reaktionsgemisches bleibt als ölige, dunkle Flüssigkeit zurück. Diese Reaktion, wie auch die von Triphenylboran mit Azoester³⁹⁾, läuft sicher radikalisch ab, wobei das Lösungsmittel in die Reaktion eingreift. Ohne Lösungsmittel reagiert Azoester mit Triphenylboran selbst bei 120°C nicht.

2.4.3. Die Umsetzung von Azodibenzoyl mit Tribenzylboran

Um einen Monocyclus als Vergleichssubstanz darzustellen, wurde Azodibenzoyl mit Tribenzylboran in Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktion läuft bei Zimmertemperatur glatt ab, doch zeigt sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, daß nicht nur der erwartete



XXVI



XXVII

Monocyclus XXVI sondern auch XXVII entstanden war. Gleichzeitig wurden im Massenspektrum N,N'-Dibenzyl-dibenzoylhydrazin und Benzyl-dibenzyl identifiziert. Das sind Produkte, die einer Radikalreaktion zugeschrieben werden müssen; sie wurden bei den Umsetzungen mit Azodicarbonsäureester nie beobachtet.

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist nicht ohne weiteres einzusehen, doch ergeben sich Anhaltspunkte aus den stark differierenden Eigenschaften dieser Substanzen. Besonders hervorzuheben ist hier die außerordentliche Empfindlichkeit von Azodibenzoyl gegenüber Säuren. Während sich saure ätherische Lösungen von Azodibenzoyl unter Umständen stürmisch zersetzen, lassen sich die Azoester aus ihren Hydrazoverbindungen in sehr guten Ausbeuten durch Oxidation mit roter, rauchender Salpetersäure darstellen^{39,40}). Hydrazodibenzoyl wird nach eigenen Erfahrungen am besten mit sorgfältig gepufferten Hypochloritlösungen oxidiert, wobei es darauf ankommt, möglichst rasch zum trockenen Endprodukt zu gelangen. Aber selbst mehrfach gereinigte, analysenreine Proben zersetzen sich im Verlauf von einigen Wochen auch im Dunklen, während Azoester noch nach Jahren keine Veränderungen zeigen. Das heißt je-

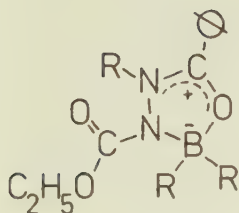
doch nicht, daß Azobester gefahrlos zu handhaben sind. Ihre Neigung zu Explosionen ist bekannt⁴¹⁾. Eigene Versuche mit Azodicarbonsäure-dimethylester zeigen, daß er ein dem Nitroglycerin ähnliches Verhalten zeigt, wenn er auf eine heiße Metallplatte getropft wird. Er detoniert mit sehr großer Heftigkeit. Azodibenzoyl zur Explosion zu bringen, gelingt dagegen nicht. Auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften der betrachteten Azodicarbonylverbindungen darf das Ergebnis der Reaktion zwischen Azodibenzoyl und Tribenzylboran nicht ohne weiteres zur Beurteilung der Azobesterreaktion herangezogen werden.

2.5. Umsetzung einer unsymmetrischen Azodicarbonylverbindung mit Boranen.

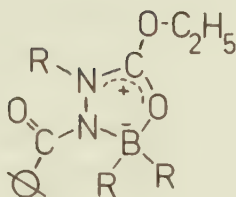
Ziel dieser Reaktion war, festzustellen, ob die unterschiedlichen Stickstoffatome einer unsymmetrischen Azodicarbonylverbindung selektiv angegriffen werden, bzw. den Einfluß von verschiedenen R' am Bicyclus auf dessen Eigenschaften zu untersuchen.

2.5.1. Reaktion von N'-Benzoylazodicarbonsäureäthylester mit Tribenzylboran.

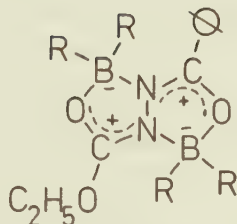
Zu einer Lösung von Tribenzylboran in Tetrahydrofuran wird bei -90°C die äquimolare Menge der Azoverbindung im gleichen Lösungsmittel zugegeben. Beim langsamen Erwärmen tritt die Umsetzung bei -20° bis -10°C ein und man erhält ein harziges, hellgelbes Reaktionsprodukt, dessen Untersuchung ergibt, daß drei Substanzen vorliegen.



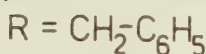
XXVIII



XXIX



XXX



Ihren Anteil kann man mittels der verschiedenen spektroskopischen Methoden abschätzen.

a) Infrarotspektrum

Das Infrarotspektrum liefert den Beweis, daß von den beiden Monocyclen XXVIII und XXIX vorwiegend XXVIII vorliegen muß. Dies geht aus der Bandenlage für die noch intakte Carbonylgruppe bei 1720 cm^{-1} hervor. Sie ist identisch mit der in der analogen Verbindung IX aus Azodicarbonsäureester und Tribenzylboran, wo die Carbonylabsorption bei 1718 cm^{-1} beobachtet wird. Für XXIX ist die Carbonylbande bei 1650 cm^{-1} zu erwarten, wie in XXVI gefunden. Sie ist aber lediglich als Schulter zu sehen. Zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} liegen acht Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität, die sich nicht mit Sicherheit den einzelnen Verbindungen zuordnen lassen.

b) ^1H -NMR-Spektrum

Liegen beide Monocyclen vor, so sollten bei der Hydrolyse des Substanzgemisches zwei benzylsubstituierte Hydrazine entstehen, die sich in erster Linie durch die Lage des Signals für die CH_2 -Gruppen am Stickstoffatom unterscheiden sollten. Für den Fall der Reaktion

bei tiefen Temperaturen wird bei $\tau = 5,3$ ein Signal beobachtet, das durch eine Schulter verbreitert ist. Führt man die Reaktion bei höheren Temperaturen durch, so erscheinen nach der Hydrolyse an gleicher Stelle zwei Signale. Aus der Tatsache, daß das Multiplett zwischen $\tau = 8,6 - 9,2$ aus mehr als zwei Triplets besteht, geht hervor, daß noch eine weitere Substanz im Gemisch vorliegt.

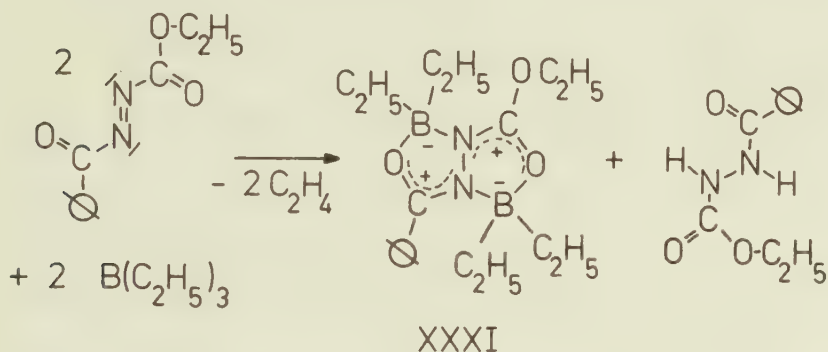
c) Massenspektrum

Im Massenspektrum zeigt sich, daß wie bei der Reaktion von Tribenzylboran mit Azodibenzoyl auch hier eine beträchtliche Menge Bicyclus XXX entstanden ist. Sein $(M-R)^+$ -Peak, dessen Isotopencluster zwei Boratome im Molekül anzeigt, liegt bei $m/e = 501$. Das gemeinsame $(M-R)^+$ -Ion der Verbindungen XXVIII und XXIX wird bei $m/e = 399$ beobachtet und ist ungerähr viermal intensiver als $m/e = 501$. Eine quantitative Aussage kann daraus aber nicht abgeleitet werden. Sie erhält man, wenn wieder auf das NMR-Spektrum zurückgegriffen wird. Für den Fall, daß nur die beiden Monocyclen entstanden wären, müßte die Integration für die $N-CH_2$ -Protonen und die $O-CH_2$ -Protonen den gleichen Wert ergeben. Daneben vorliegender Bicyclus muß das Verhältnis zugunsten der $O-CH_2$ -Protonen verändern. Die Auswertung ergibt, daß zwischen 10% und 15% des Bicyclus XXX im Gemisch vorliegen.

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so kann man durchaus von einem selektiven Angriff auf die Azoverbindung sprechen, obwohl der Unterschied nicht sehr groß sein kann, da bei Zimmertemperatur beide Monocyclen XXVIII und XXIX nebeneinander vorliegen.

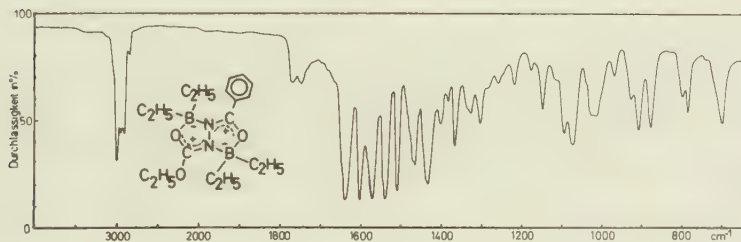
2.5.2. Umsetzung von N'-Benzoylazocarbonsäureäthylester mit Triäthylboran.

Zur Lösung von Triäthylboran in Äther tropft man die Lösung der Azoverbindung zu. Die Reaktion läuft bei -60°C rasch ab (augenblickliche Entfärbung) und die entsprechende Hydrazoverbindung fällt aus. Das Produkt selbst fällt als schwach gelbes Öl an, das bald erstarrt. Gegen Sauerstoff und Hydrolyse ist XXXI sehr empfindlich.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum

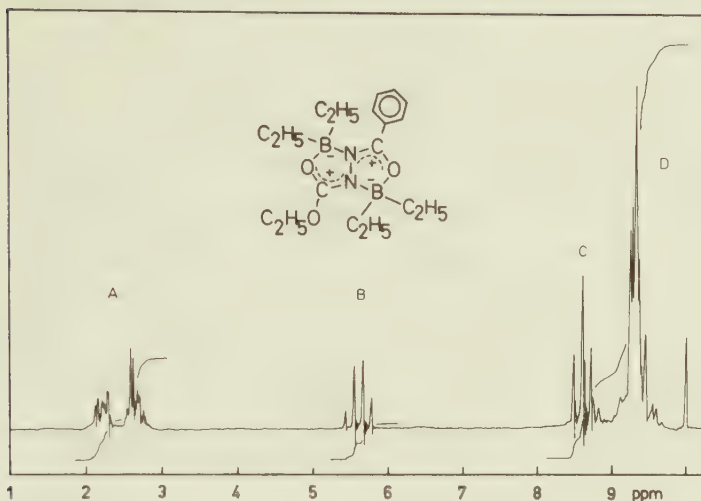


Kapillarfilm

Es fallen sofort sechs nahezu gleichstarke Banden bei 1630, 1595, 1563, 1530, 1500 und 1423 cm^{-1} auf. Die Banden bei 1595 und 1500 cm^{-1} werden den aromatischen Gerüstschwingungen des Phenylrestes zugeschrieben, die restlichen vier müssen nach den bisherigen Erfahrungen dem bicyclischen System zugeordnet werden. Der symmetrische Bicyclus XV ($R' = \text{OC}_2\text{H}_5$) zeigt diese Banden bei 1600 und 1515 cm^{-1} , der entsprechende mit $R' = \text{Phenyl}$ (XXVII) bei 1555 und 1416 cm^{-1} . Anscheinend werden in der unsymmetrisch substituierten Verbindung die Gerüstschwingungen durch die Asymmetrie so aufgespalten, daß statt zwei nunmehr vier Banden auftreten. Eine Zuordnung zu den einzelnen Ringen ist nicht möglich und wird den Verhältnissen im Molekül nicht gerecht. Einen interessanten Hinweis auf die Stabilität der Verbindung liefert die vorsichtige Hydrolyse. Zuerst wird offensichtlich der Azoesterteil des Bicyclus hydrolysiert, da anfangs im Spektrum nur die Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} für die Estergruppe auftaucht. Erst mit fortschreitender Hydrolyse wird auch die Carbonylbande des Benzoylrestes sichtbar, die bei 1655 cm^{-1} auftritt.

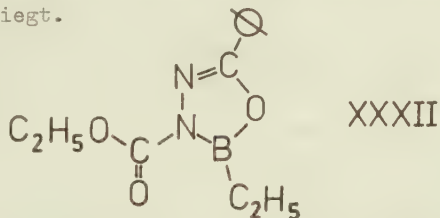
b) ^1H -NMR-Spektrum

Das Spektrum scheint ganz der vorgeschlagenen Struktur zu entsprechen. Die Multipletts um $2,2\delta$ und $2,5\tau$ für die Phenylprotonen, das Quartett der O-CH_2 -Protonen zentriert um $5,60\tau$ mit dem dazugehörigen Triplet bei $8,60\tau$ und die in einem schmalen Multiplett um $9,30\tau$ erscheinenden Protonen der Äthylgruppen am vierbindigen Bor stimmen völlig mit den für XXXI erwarteten Werten überein. Lediglich die Integration ergibt nicht den richtigen Betrag, vor allem war der Wert für die Äthylgruppen am Bor zu gering. Die Annahme, daß es sich hier um ein partiell hydrolysiertes Produkt handelt, wurde durch das Infrarotspektrum widerlegt, da dort keine Ban-



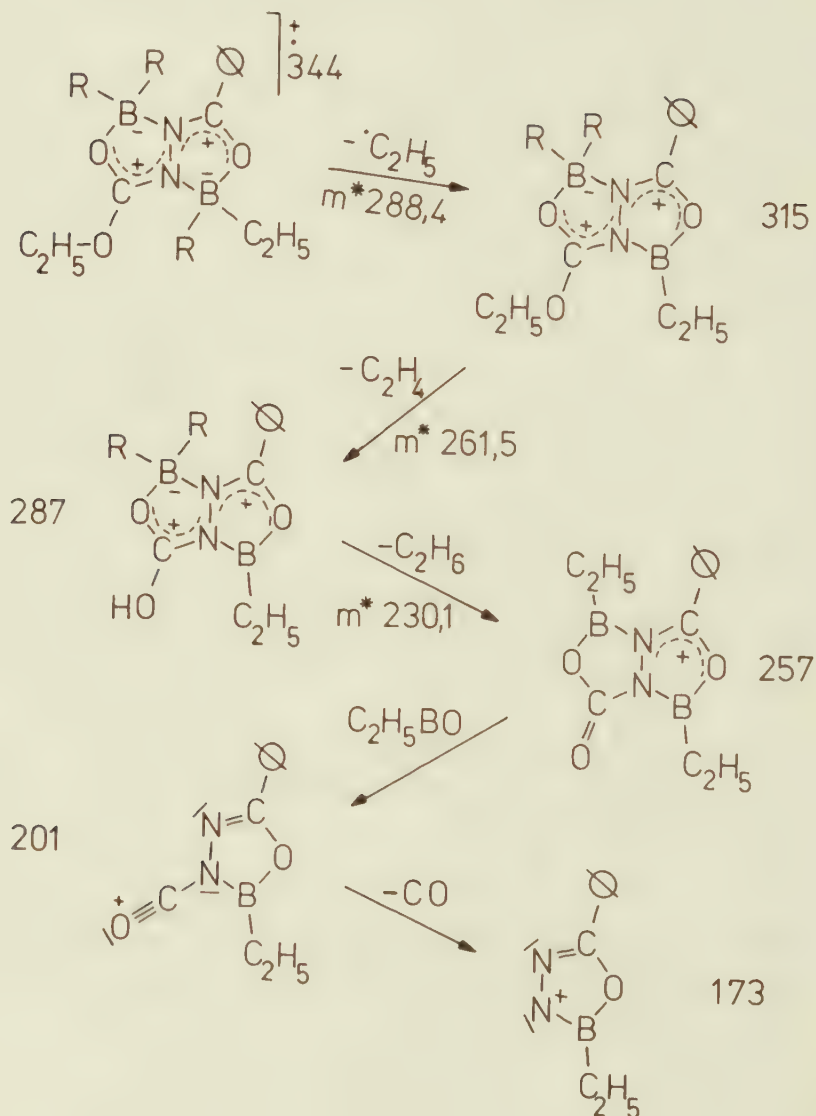
130 mg in 1 ml CCl₄; innerer Standard: TMS

de im Bereich der N-H-Valenzschwingung auftritt. Aus dem Massenspektrum wird ersichtlich, daß offenbar neben XXXI die Verbindung XXXII vorliegt.



über ihre Entstehung, Identifizierung und Bestimmung des Anteils im Endprodukt wird im Anschluß an die Besprechung des Massenspektrums berichtet.

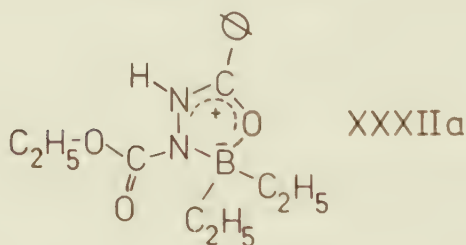
c) Massenspektrum



Das Massenspektrum dieser Verbindung sei etwas ausführlicher diskutiert, da es Grundlage für die Auswertung des Massenspektrums des vorangegangenen Versuches war und wichtige Hinweise auf die Fragmentierung der bicyclischen Betainstrukturen dieser Art gibt. Die Fragmentierungen zu $m/e = 315,287$ und 257 sind analog denjenigen, die bei der symmetrischen Verbindung XV auftreten. Sie verlaufen unter Erhaltung des bicyclischen Gerüsts. Die sich daran anschließenden Fragmentierungen, die zu einer einseitigen Öffnung des Bicyclus führen, können nun zwei Wege einschlagen, wobei entweder der phenyl- oder der äthoxylsubstituierte Teil erhalten bleibt. Die Auswertung ergibt, daß nur der Ring mit der O-Äthylgruppe geöffnet wird.

Wie schon erwähnt, ist dem Massenspektrum zu entnehmen, daß neben XXXI die Verbindung XXXII entstanden sein muß, deren Molekülion bei $m/e = 246$ zu sehen ist. Dieses Ion könnte man zwar auch einem Fragment von $m/e = 315$ zuordnen, indem $B(C_2H_5)_2$ fragmentiert wird. Dies ist aber nie beobachtet worden. Das Auftreten eines intensiven Molekülions wird durch die von M. Hempel⁶⁾ dargestellten Verbindungen analoger Struktur bestätigt, deren Molekülion Basispeak des Spektrums ist. Bei allen vergleichbaren Monocyclen mit Betainstruktur hingegen findet man die Molekülionen nur in außerordentlich geringer Intensität. Die Auswertung des NMR-Spektrums bestätigt diesen Befund. Für den Fall, daß nur XXXI vorliegt, muß das Verhältnis der Integration der Protonensorten A : B : C : D wie 5 : 2 : 3 : 20 sein. Tatsächlich ist aber das Signal C zu groß, D dagegen zu klein. Berücksichtigt man nun quantitativ, daß die Protonen der Äthylgruppe am Boratom in XXXII unter das Methyl-Signal C der O-Äthylgruppen in XXXI und XXXII fallen, weil hier die Hochfeldver-

schiebung durch vierbindiges Bor enthält, also die Vergrößerung von C um eine Einheit die Verminderung von D um vier Einheiten zur Folge hat, erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Den prozentualen Anteil kann man auf rund 15% bestimmen. Im Infrarotspektrum liegt eine Carbonyladsorption bei 1760 und 1730 cm^{-1} , die aber nicht dem Hydrolyseprodukt von XXXI zukommt. Sie wird XXXII zugeordnet. Zur Entstehung von XXXII lassen sich verschiedene Vorschläge machen. Sicher auszuschließen ist, daß aus einer der beiden für diese Reaktion in Frage kommenden Zwischenstufen XIV unter den angegebenen Reaktionsbedingungen Atran eliminiert wird. Vielmehr ist anzunehmen, daß es auch hier (wie unter 2.5.1.) zu einem selektiven Angriff des Triäthylborans auf die Azo-Verbindung kommt, wobei vornehmlich XXXIIa gebildet wird.



Diese ist nun gegenüber der Zwischenstufe XIVa so stabil, daß sie erst bei höherer Temperatur weiterreagiert, wobei neben der Reaktion zum Bicyclus auch dieser Weg möglich ist. Daß von XXXIIa auch Kohlenwasserstoff eliminiert werden kann, zeigen die schon erwähnten Versuche von M. Hempel⁶⁾. Zur Klärung dieses Sachverhaltes werden eine Reihe weiterer Versuche notwendig sein.

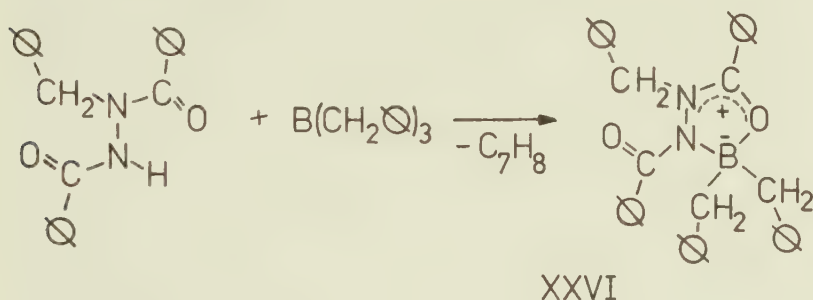
3. Cyclisierende Kondensationen mit N,N'-Dicarbonylhydrazinen und verwandten Verbindungen

3.1. Reaktionen mit N,N'-Dibenzoylhydrazinen

Um die bei der Reaktion von Azodibenzoyl und Tribenzylboran im Gemisch erhaltenen Verbindungen in reiner Form darzustellen, wurden die folgenden zwei Versuche durchgeführt.

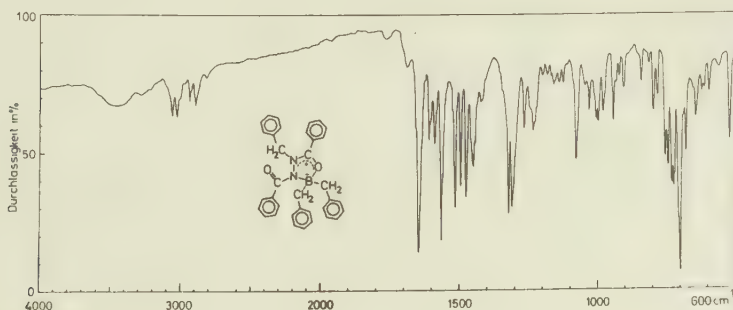
3.1.1. Umsetzung von N,N'-Dibenzoylbenzylhydrazin mit Tribenzylboran

Die beiden Komponenten werden direkt zusammengeschmolzen, da in siedendem Xylol keine Reaktion eintritt; erst bei 200°C erfolgt die Umsetzung. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 180 - 190°C unter Gelbfärbung.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum



Aus dem bandenreichen Spektrum treten die C=O-Valenzschwingung der Benzoylgruppe bei 1644 cm^{-1} und die dem $\text{N}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ -System zugeordneten Banden bei 1562 , 1513 und 1473 cm^{-1} durch ihre Intensität hervor. Weitere starke Absorptionen bei 1330 und 1320 cm^{-1} werden den Valenzschwingungen des N-B-O-Ringinkrements zugeschrieben.

b) ^1H -NMR-Spektrum

Da die Substanz in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, wurde versucht in heißem DMSO zu messen. Dabei färbt sich die Lösung jedoch tiefgelb - ein Effekt, der auch beim Erwärmen der Festsubstanz eintritt - und das Spektrum zeigt, daß die Verbindung nicht mehr in unveränderter Form vorliegt. Das beste Ergebnis wurde in Chloroform bei 50°C erzielt. Dabei geht sehr wenig Substanz in Lösung und es treten neben den für XXVI in Frage kommenden Signalen anscheinend die der Hydrolyseprodukte auf.

Die Protonen des Benzylrestes am Stickstoff zeigen Resonanz bei $4,75\tau$ in Form eines Singulets. Das Signal der benzyllischen Protonen am Bor ist ein gerade als solches erkennbares AB - System (Kopplungskonstante 14 Hz). Es ist sehr viel weniger ausgeprägt als bei Verbindung XXVII. Die Phenylprotonen ergeben ein Multiplett zwischen $2,5$ und $3,4\tau$. Bei $6,05\tau$ erscheint ein Singulett, welches den $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen des Ausgangshydrazins zu entsprechen scheint, doch fehlt völlig das dazu gehörige Signal des Protons am Stickstoff bei $1,3\tau$. Dieses Signal tritt erst auf, wenn der Lösung Wasser zugesetzt wird. Dieser Befund deutet darauf hin, daß nicht Hydrolyse, sondern eine andere Ursache für das Auftreten dieser Signale verantwortlich ist. Naheliegender ist die Annahme, daß in Lösung bei erhöhter Temperatur die cyclische Betainstruktur teil-

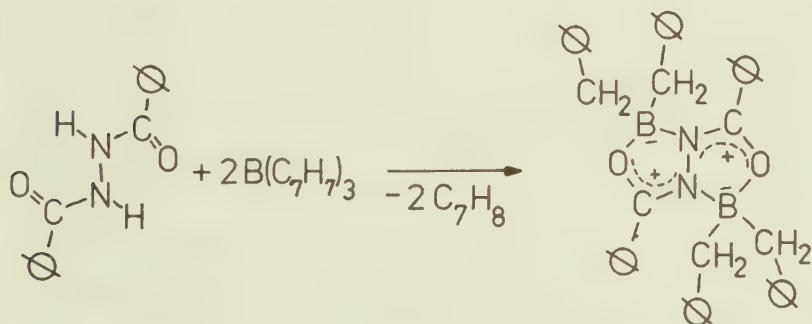
weise geöffnet wird; damit wäre sowohl das Signal bei 5,05 τ als auch das für die benzyllischen Protonen am Bor bei 7,6 τ zu erklären. Letzteres ist gegenüber dem zum Cyclohexen gehörigen B-CH₂-Signal (3,3 τ) um 0,7ppm nach tieferem Feld verschoben, weil das Boratom in einer offenen Form von XXVI nur noch dreibindig vorliegt.

c) Massenspektrum

Das Massenspektrum von XXVI zeichnet sich dadurch aus, daß im oberen Massenbereich außer dem Ion (M-R)⁺ bei m/e = 431 kaum weitere Fragmentationen vorhanden sind.

3.1.2. Reaktion von Dibenzoylhydrazin mit Tribenzylboran

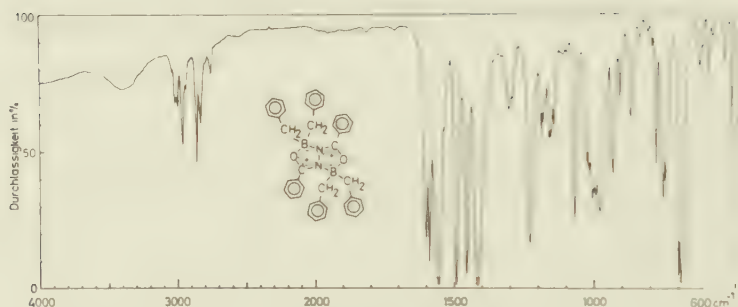
Erhitzt man ein Gemisch von Dibenzoylhydrazin und Tribenzylboran in Xylol bis zur Siedetemperatur, so färbt sich die Lösung tiefgelb, aus der noch in der Hitze zitronengelbe Kristalle ausfallen, die bei 184- 187°C schmelzen.



XXVII

Diskussion der Spektren

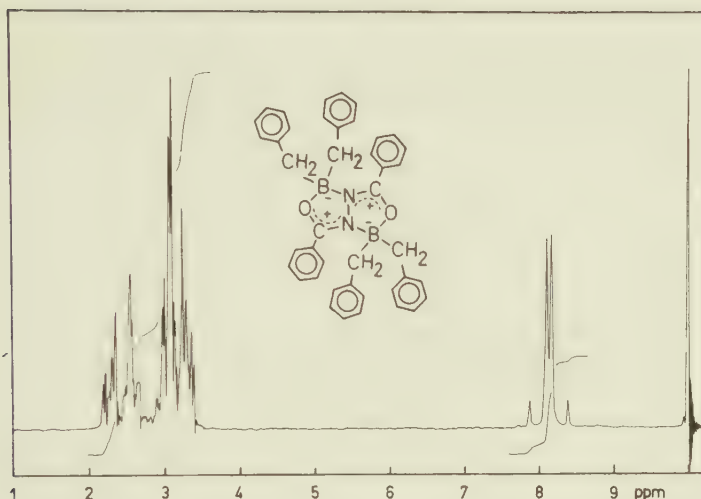
a) Infrarotspektrum



Die intensiven Absorptionen bei 1551 und 1410 cm^{-1} werden dem Ringgerüst zugeordnet, während die Bande bei 1230 cm^{-1} der B-C-Valenzschwingung zukommt.

b) ^1H -NMR-Spektrum

Das AB-System bei 2,11 τ , das die acht Protonen der Benzylgruppen am Boratom hervorrufen, ist gegenüber der CH_2 -Gruppe des Tribenzylborans um 0,75 ppm nach höherem Feld verschoben. Das AB-System kommt dadurch zustande, weil die Protonen der Methylengruppen, gleichgültig welche Konformation sie gerade eingenommen haben, nie identische chemische Umgebung aufweisen, da das Boratom unterschiedlich substituiert ist. Sie werden als diastereotop Wasserstoffatome bezeichnet. In Verbindung XXXIX, in der das Boratom zwei Stickstoffatome als Ringnachbarn besitzt, tritt dieser Effekt nicht mehr



35 mg in 0,8 ml CDCl_3 ; innerer Standard: TMS

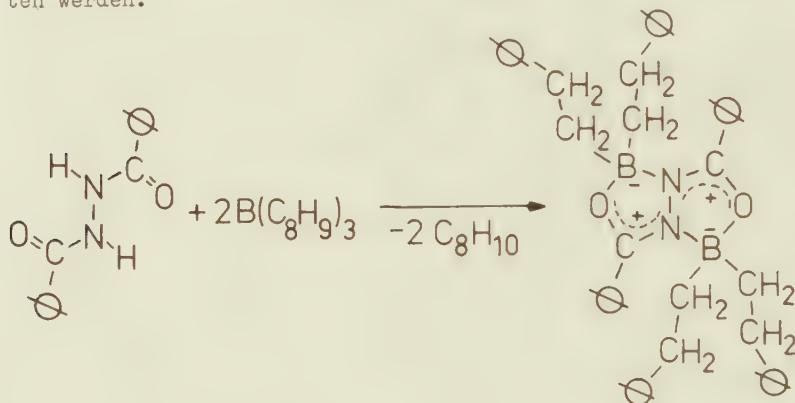
auf. Das Signal für die Phenylprotonen ist in zwei Gruppen aufgespalten, wobei der Teil zwischen 2,1 und 2,7 τ der Integration nach zehn Protonen entspricht. Sie wird den beiden Phenylresten am Kohlenstoffatom zugeordnet. Die tiefe Lage ist auf die positive Ladung der am Aromaten befindlichen $\text{N}^+-\text{C}^+=\text{O}^-$ -Gruppe zurückzuführen. Das zweite Multipllett von 2,9 bis 3,4 τ entspricht den Phenylprotonen der Benzylgruppen.

c) Massenspektrum

Der sehr schwache (M-H)-Peak, dessen Isotopencluster darauf hinweist, daß das zugehörige Molekülion nur in verschwindend geringem Maße vorhanden ist, wird durch den 400 mal intensiveren (M-R)-Peak begleitet.

3.1.3. Umsetzung von Dibenzoylhydrazin mit Tri(2-phenyläthyl)boran

Die Komponenten werden ohne Lösungsmittel bei 170°C zur Reaktion gebracht, nach der gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt $121-127^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

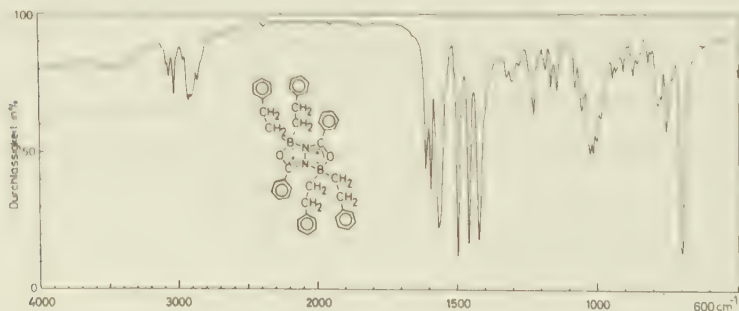


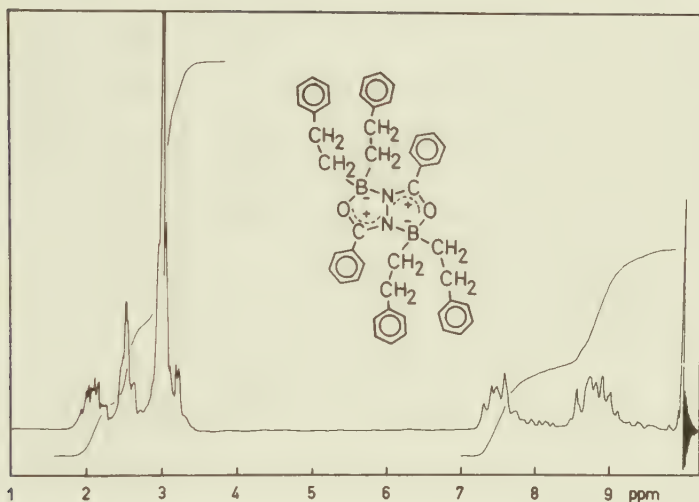
Diskussion der Spektren

XXXIII

a) Infrarotspektrum

Abgesehen von unterschiedlichen Intensitäten sind die Bandenlagen mit denen von XXVII identisch. Wiederum treten die Absorptionen für die $\text{N}^+-\text{C}-\text{O}^-$ -Gruppierung bei 1565 und 1415 cm^{-1} auf, die C-H-Deformationsschwingungen absorbieren bei 1466 cm^{-1} und eine der C=C-Gerüstschwingungsbanden des Aromaten wird bei 1495 cm^{-1} beobachtet.



b) ^1H -NMR-Spektrum

60 mg in CDCl_3 bei 50°C (nicht alles gelöst)

Im Bereich der aromatischen Protonen ähnelt es weitgehend dem Spektrum von XXVII, nur die Protonen der Phenylringe am Bicyclus sind noch mehr nach niedrigem Feld verschoben und liegen nun zwischen 1,3 und 2,6 τ . Die Protonen der α -Methylengruppen am Boratom sind natürlich gegenüber XXVII nach höherem Feld verschoben, da der tief-feldverschiebende Einfluß des Phenylrestes durch die eingeschobene β -Methylengruppe verringert wird. Das komplizierte Aufspaltungsmuster läßt nicht erkennen, ob wiederum diastereotope Wasserstoffatome vorliegen.

c) Massenspektrum

Es tritt kein Molekülion auf, aber wiederum das $(\text{M-R})^+$ - Ion bei $m/e = 575$. Weitere Fragmente mit den Massenzahlen 354 und 339, die nur ein Boratom enthalten, entstehen aus Umlagerungen.

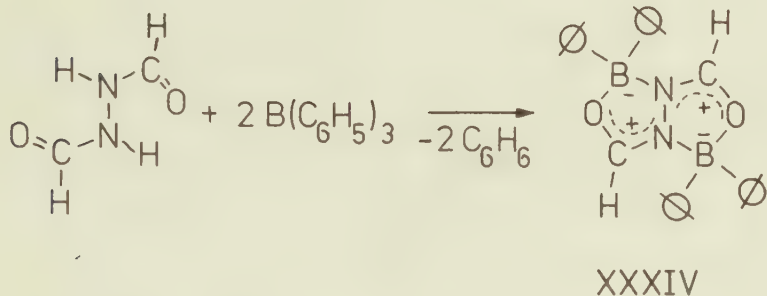
3.1.4. Vergleichende Betrachtung der unter 3.1. dargestellten Verbindungen

Zieht man zu diesem Vergleich zwei weitere zu dieser Gruppe gehörige Bicyclen mit R = Phenyl (XXXIIIa) und R = n-Butyl (XXXIIIb) hinzu³⁾, so erhält man einen guten Einblick in das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen. Es ergibt sich, daß ein Austauschen von R im IR-Spektrum keine Lageänderung der $\text{N}^+-\text{C}-\text{O}$ -Gerüstschwingungsbanden bewirkt. Dagegen ist überraschend, daß die Verbindungen XXXIIIa und b farblos, XXVII und XXXIII hingegen tief gelb gefärbt sind. Das deutet auf einen intramolekularen Charge-Transfer-Komplex hin, der sich bei Verbindung XXVII zwischen den Aromaten der Benzylreste und dem Bicyclus oder dem daran befindlichen Phenylrest bilden kann. Betrachtungen an Dreiding Stereomodellen lassen erkennen, daß beide Fälle sehr gut möglich sind. Dies äußert sich auch darin, daß XXXIIIa eine intensiv blaue Fluoreszenz zeigt, XXVII und XXXIII dagegen nicht. Da XXVI farblos ist und keine Fluoreszenz zeigt, scheint festzustehen, daß für das Auftreten der Fluoreszenz und der Farbe die phenylsubstituierte bicyclische Struktur verantwortlich ist.

3.2. Umsetzungen von Organoboranen mit Diformyl- und Diacetylhydrazin

Vor allem Diformylhydrazin war besonders geeignet, Einblick in die Eigenschaften des bicyclischen Systems zu erhalten, da in diesem Fall der Grundkörper vorliegt. Alle Reaktionen wurden durch Umsetzung in siedendem Xylol durchgeführt. Der Reaktionsmechanismus dürfte mit dem von G. Baum⁷²⁾ für die Reaktion von α -Aminosäuren mit Triphenylboran vorgeschlagenen Mechanismus übereinstimmen.

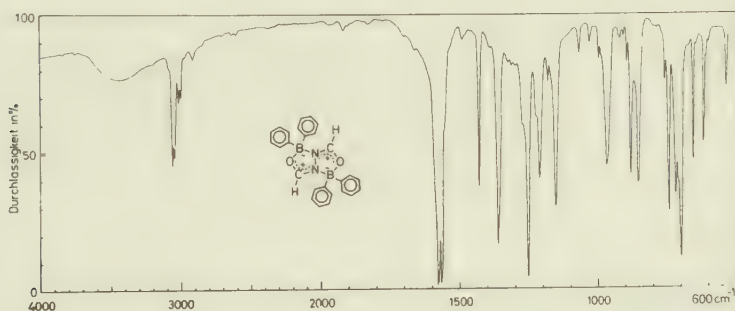
3.2.1. Reaktion zwischen N,N'-Diformylhydrazin und Triphenylboran



Die farblosen großen Kristalle schmelzen bei 178 - 185°C unter Zersetzung und werden von Luft nicht oxidiert.

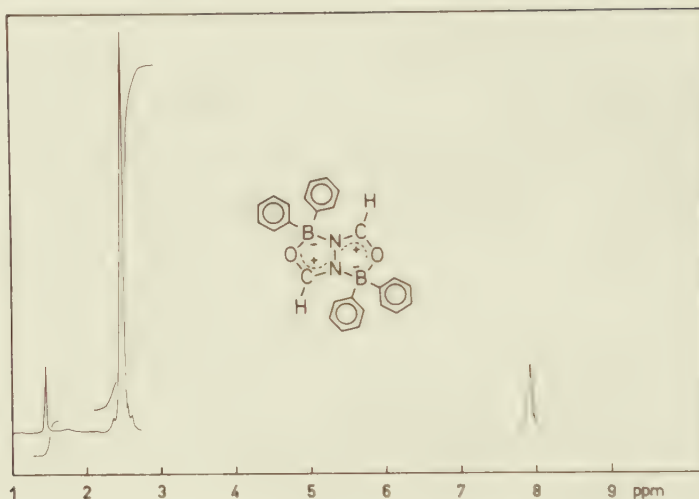
Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum



Die Absorptionen der Ring-C-H-Bindungen erscheinen bei 3030 und 3011 cm^{-1} , liegen also im Bereich olefinischer C-H-Valenzschwingungen. Die Doppelbande bei 1531 und 1569 cm^{-1} wird dem N-C-O-Gerüst zugeordnet. Zwei weitere Absorptionen bei 1364 und 1254 cm^{-1} liegen im Bereich einer O-B-N-Streckschwingung.

b) ^1H -NMR-Spektrum



60 mg in 0,9 ml Acetonitril, 70°C , Standard: Acetonitril.

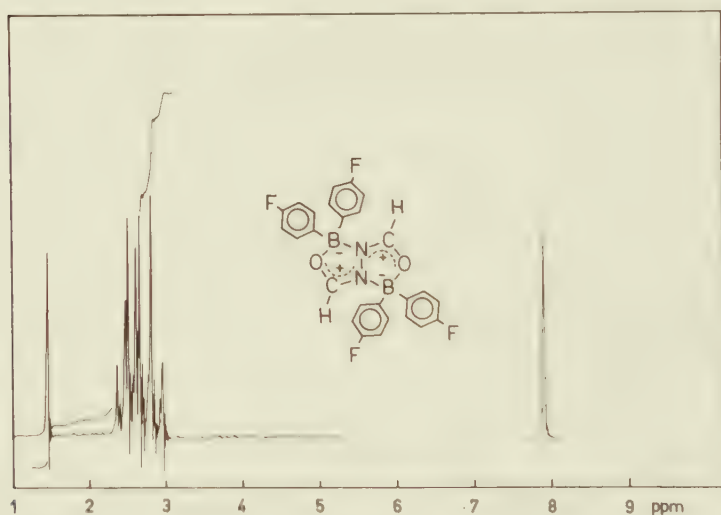
Die zwei Singulett bei 1,45 und 2,5 τ werden von den zwei Protonen am Ring und den Phenylprotonen hervorgerufen. Es tritt also paramagnetische Verschiebung der "aldehydischen" Protonen um 0,6 ppm gegenüber Diformylhydrazin ein. Das Signal der Phenylprotonen, die im Triphenylboran als breites Multipllett zwischen 2,3 und 2,9 τ auftritt, ist hier nur noch ein Singulett bei 2,5 τ .

c) Massenspektrum

Der Austausch des Restes R' ($\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5) gegen Wasserstoff stabilisiert das Molekölion außerordentlich, da seine Intensität nur sechsmal geringer ist, als die des $(\text{M}-\text{R})^+$ -Ions. XXXV zeigt damit das relativ stärkste Molekölion aller Bicyclen mit Betain-Struktur, wenn man von XXI absieht, wo $(\text{M}-\text{R})^+$ nicht auftreten kann.

Bis auf die Veränderungen, die von dem p-substituierten Fluor hervorgerufen werden, ist das Spektrum weitgehend identisch mit dem von XXXIV. Die Absorption bei 3060 cm^{-1} wird von den aromatischen C-H-Valenzschwingungen hervorgerufen, während die der Wasserstoffatome am Ringgerüst verhältnismäßig schwach bei 3022 und 3074 cm^{-1} zu sehen sind. Die dem N-C-O-System zugeordneten Banden liegen bei 1588 und 1570 cm^{-1} , die für die N-B-O-Streckschwingung bei 1368 und 1268 cm^{-1} . Die starken Absorptionen bei 1211 und 1274 cm^{-1} sind die C-F-Valenzschwingungen.

b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



60 mg in 0,8 ml Acetonitril; Standard: Acetonitril

Das Kernresonanzspektrum zeigt am besten, daß über das tetravalente Boratom hinweg kein induktiver Einfluß auf die Elektronenverteilung im Ring möglich ist. Das Signal für die zwei einzelnen Protonen liegt bei $1,45\tau$ und genau an der gleichen Stelle wie in XXXIV. Für die

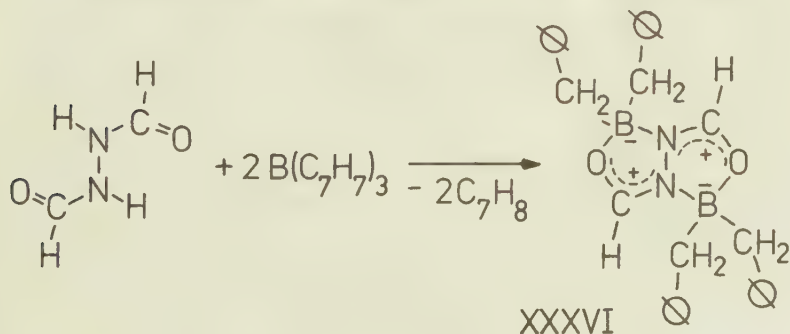
aromatischen Protonen wird ein Multiplett zwischen 2,3 und 3,0 τ festgestellt.

c) Massenspektrum

Ein relativ intensives Molekülion bei $m/e = 488$ wird von dem $(M-R)^+$ -Peak bei $m/e = 593$ begleitet, aus dem heraus durch Fragmentierung von $O=B-C_6H_4-F$ das Ion der Masse 271 entsteht. Basispeak ist das Di(p-fluorphenyl)borylion bei $m/e = 201$.

3.2.3. Umsetzung von N,N'-Diформylhydrazin mit Tribenzylboran

Die beiden vorangehenden Versuche hatten farblose Verbindungen ergeben, die keine Fluoreszenz zeigten. Damit ist gezeigt, daß der Bicyclus allein nicht für die Fluoreszenz verantwortlich ist. Dieser Versuch mußte einen Hinweis darauf liefern, ob die Gelbfärbung von XXVII und XXXIII durch Wechselwirkung der benzyllischen Phenylreste mit dem positivierten Ringsystem oder mit dem dort vorhandenen Phenylsubstituenten am Bicyclus herrührt. Da XXXVI in Form farbloser Nadeln mit dem Schmelzpunkt 187-189°C erhalten wird, muß davon ausgegangen werden, daß eine Wechselwirkung im Sinne eines Charge-Transferkomplexes zwischen dem Ringsystem und den Benzylresten am Bor nicht vorliegt, obwohl rein räumlich gesehen die Voraussetzungen für eine Wechselwirkung gegeben wäre.



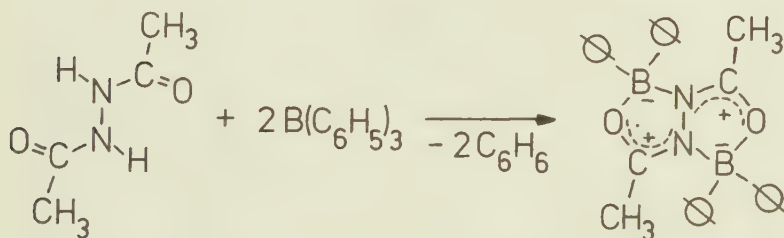
Die zwei Protonen am Bicyclus geben ein Singulett ($\tau = 2,3$), das gegenüber den Verbindungen XXXIV und XXXV erheblich nach höherem Feld, mehr als 0,80ppm verschoben ist. Dieser Effekt ist auf die Abschirmung durch die Benzylreste zurückzuführen, deren Phenylprotonen selbst ein Multiplett zwischen $\tau = 2,6$ und $3,4$ geben. Die Protonen der benzyllischen Methylengruppen werden als Singulett bei $8,33 \tau$ beobachtet.

c) Massenspektrum

Das Molekülion ($m/e = 472$) ist nur sehr schwach vorhanden. Der (M-R)-Peak bei $m/e = 381$ ist wieder Basispeak des Spektrums; dieses Ion eliminiert Toluol und bildet das Fragment $m/e = 289$ ($m^* = 219,2$), das wiederum R-B=O abspaltet und das Ion der Masse 171 ergibt ($m^* = 101,2$).

3.2.4. Umsetzung von N,N'-Diacetylhydrazin mit Triphenylboran

Die glatte Reaktion führt zu farblosen Kristallen mit dem Schmelzpunkt $168 - 170^\circ\text{C}$.

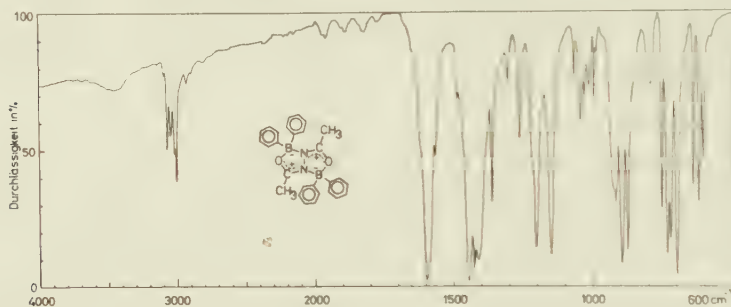


XXXVII

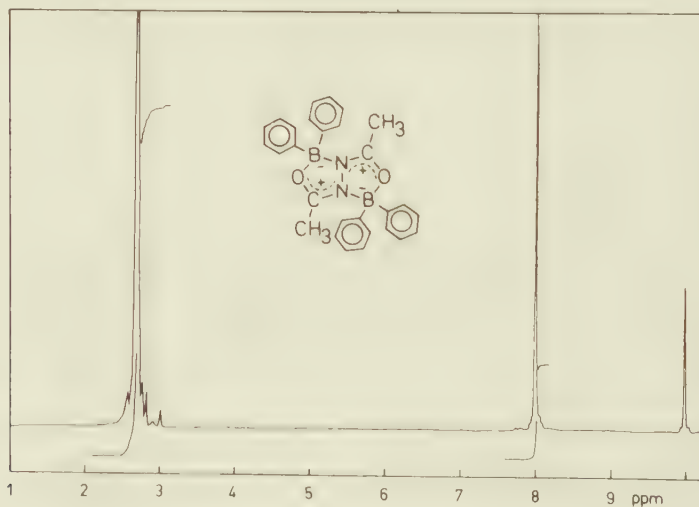
Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum

Die Absorptionen bei 1605 und 1454 cm^{-1} werden der Intensität und Form nach der N-C-O-Streckschwingung zugeordnet.



b) ^1H -NMR-Spektrum



40 mg in 0,8 ml CDCl_3 ; Standard: TMS

Das Spektrum besteht aus zwei Singulettts bei $2,75\tau$ und $8,05\tau$ für die aromatischen bzw. aliphatischen Protonen des Moleküls.

c) Massenspektrum

Es treten nur zwei intensive Peaks auf, von denen einer bei $m/e=367$ vom $(M-R)^+$ -Ion herrührt, der andere bei $m/e=165$ vom Diphenylborylion.

3.1.5. Vergleichende Betrachtung der Infrarotspektren der bicyclischen Systeme

Legt man den Bicyclen die allgemeine Struktur IVa zugrunde, so erhält man Tabelle 1, wenn die Bandenlagen der $\bar{N}-\overset{+}{C}-O$ bzw. $\bar{N}-\overset{+}{C}-N$ - Schwingung in cm^{-1} angegeben werden.

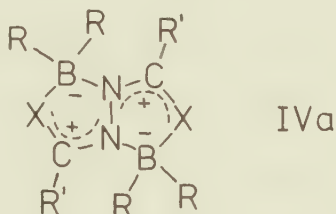


Tabelle 1

X = O					X = NH
R' \ R	H ; A	CH ₂ ; B	OC ₂ H ₅ ; C	C ₆ H ₅ ; D	C ₆ H ₅ ; E
C ₂ H ₅			<u>1608</u> 1513		
C ₄ H ₉			<u>1607</u> 1518	<u>1563</u> 1403	
C ₃ H ₇ [*]			<u>1600</u> 1515		<u>1506</u> 1473
C ₆ H ₁₁			<u>1599</u> 1516		
C ₆ H ₅	<u>1581</u> 1569	<u>1605</u> 1454		<u>1550</u> 1414	
C ₇ H ₇ ^B	<u>1585</u>			<u>1557</u> 1416	<u>1503</u> 1475
C ₈ H ₉				1563 1418	
C ₆ H ₅ ^F	1600 <u>1570</u>				
C ₇ H ₇ ^T					<u>1495</u> 1473
Δ	12-30	150	85-91	136-155	22-33

+) C_8H_{14} steht hier für BBN; B) Benzyl; T) p-Tolyl

Die unterstrichenen Zahlen bedeuten, daß diese Absorptionsbanden die intensivsten des jeweiligen Spektrums im Bereich von 1700 - 1200 cm^{-1} sind. Die andere Bande ist fast immer die zweitstärkste.

Δ ist der Abstand der beiden Banden in cm^{-1} .

Es fällt auf, daß immer die kurzwellige Bande die intensivere ist. Die Abstände der beiden Absorptionen sind innerhalb einer Gruppe ziemlich konstant und hängen anscheinend mit der Symmetrie des schwingenden Systems zusammen, wie man beim Übergang von $X = O$ zu $X = NH$ bei $R' = C_6H_5$ sehen kann. Ebenso eng beisammen liegen die Banden in Gruppe A, wo in einem Fall nur eine Bande auftritt. Da davon ausgegangen werden kann, daß im Normalfall zwei Banden für die asymmetrische und symmetrische Schwingung dieses Systems auftreten, muß eine Entartung der Schwingungen zum Zusammenfallen in eine einzige Bande geführt haben. Auf Grund der Tabelle ist es auch möglich, einen Hinweis über die zusammengehörigen Banden in dem unsymmetrisch substituierten Bicyclus XXXI zu erhalten, dessen Absorptionen bei 1630, 1564, 1530 und 1423 cm^{-1} liegen. Zwischen der ersten und dritten beträgt der Abstand 100 cm^{-1} und paßt damit zur Gruppe C, die zweite und vierte liegen mit 140 cm^{-1} genau im Bereich der Gruppe D. Es sieht so aus, als ob beide N-C-O-Gruppen ihre spezifische Schwingung beibehalten, aber der Phenylrest die Lage der N-C-O-Schwingung des $O-C_2H_5$ -substituierten Ringteils um 30 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschiebt. Endgültige Aussagen dieser Art lassen sich jedoch erst dann treffen, wenn wesentlich mehr Verbindungen zum Vergleich herangezogen werden können. Im Bereich unterhalb 1400 cm^{-1} tritt noch eine große Anzahl weiterer Absorptionen auf, die jedoch nicht mehr so spezifisch bezüglich Intensität und Form

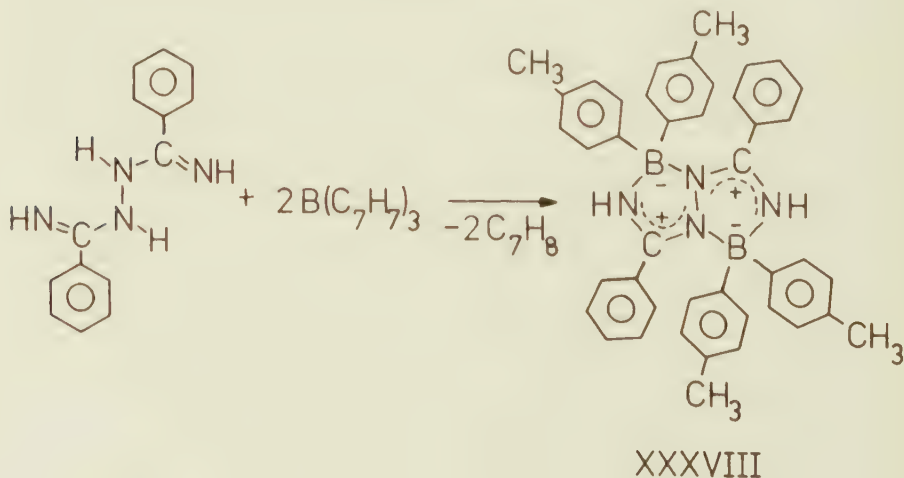
sind. Den Banden zwischen 1355 und 1370 cm^{-1} (bei A und C) wird eine N-B-O-Schwingung zugeordnet, wobei in den Spektren der Gruppe A auch bei 1254 bis 1274 cm^{-1} starke Absorptionen auftreten, die ebenfalls von einer N-B-O-Schwingung hervorgerufen werden können. Die teilweise starken Absorptionen um 1200 cm^{-1} werden der B-C-Valenzschwingung zugeschrieben. Es ist jedoch schwierig, sichere Zuordnungen zu treffen, je weiter man in den langwelligen Bereichen des Spektrums vordringt. Die dort auftretenden Valenzschwingungen werden von Deformationsschwingungen und weiteren Ringschwingungen überlagert, deren Vielfalt gerade bei cyclischen Strukturen besonders groß ist.

3.3. Umsetzungen von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Organo- boranen

Der Austausch des Ringatoms Sauerstoff gegen die spektroskopische NH-Gruppierung war aus verschiedenen Gründen von grossem Interesse. An erster Stelle stand hier die Frage, ob es wiederum zur Bildung der Betainstruktur kommt oder ob die Reaktion unter weiterer Eliminierung eines Kohlenwasserstoffmoleküls zum Silyolus mit dreibindigem Bor im Ring weiterlaufen würde. Damit ergab sich eine Fülle von Vergleichsmöglichkeiten, die eine genauere Beurteilung der Struktur dieser Heterocyclen ermöglichte.

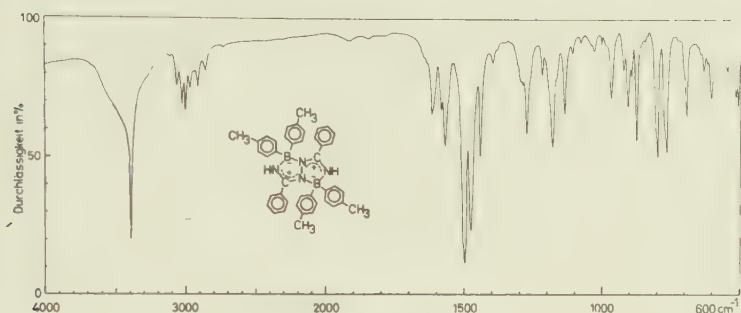
3.3.1. Umsetzung von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tri-p-tolylboran

Die beiden Substanzen werden gemischt und mit wenig Xylol auf ca. 170°C erwärmt. Man erhält kubusförmige, fast farblose Kristalle, die bei 286-303°C unter Zersetzung schmelzen.



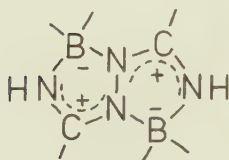
Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum

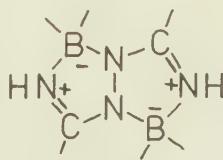


Eine der intensivsten Banden des Spektrums (in KBr) ist die der NH-Valenzschwingung bei 3333 cm^{-1} , deren schmale Form anzeigt, daß keine NH-Wasserstoffbrücke vorliegt.

Bei der weiteren Diskussion muß berücksichtigt werden, daß bei diesen Bicyclen neben der die positive Ladung delokalisierende Form A auch Struktur B mit lokalisierter Ladung, die einer Imin-Boran-Struktur entspricht, Gewicht haben könnte.



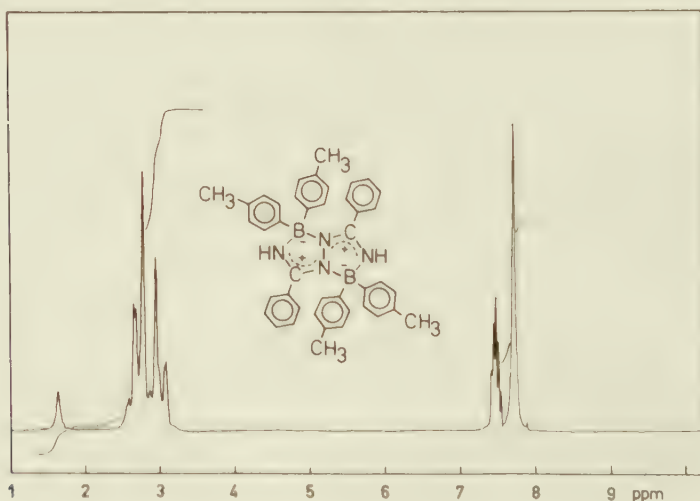
A



B

Im Infrarotspektrum treten in dem in Frage kommenden Bereich zwei sehr intensive Banden bei 1495 und 1473 cm^{-1} auf. Eine C=N-Doppelbindung konjugiert an einen Aromaten absorbiert zwischen 1600 und 1630 cm^{-1} ⁴²⁾. Die Lage wird langweiliger, wenn sich diese Bindung in einem Fünfring befindet, wie in Imidazolderivaten, wo die C=N-Valenzschwingung zwischen 1550 und 1530 cm^{-1} beobachtet wird ⁴³⁾. Die positive Ladung am Stickstoffatom bewirkt einer eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen, wie mehrere Verbindungen von A.Grote ⁴⁴⁾ und nicht zuletzt XLII zeigen. Das bedeutet, daß die Imin-Boranstruktur nicht vorliegt, sondern der Formulierung A der Vorzug zu geben ist. Die anfangs angeführten Absorptionen werden aus diesen Gründen dem $\text{N}^+-\text{C}^+-\text{N}^+$ -System zugeordnet.

b) ^1H -NMR-Spektrum



60 mg in 1 ml d_6 -DMSO; Standard DMSO

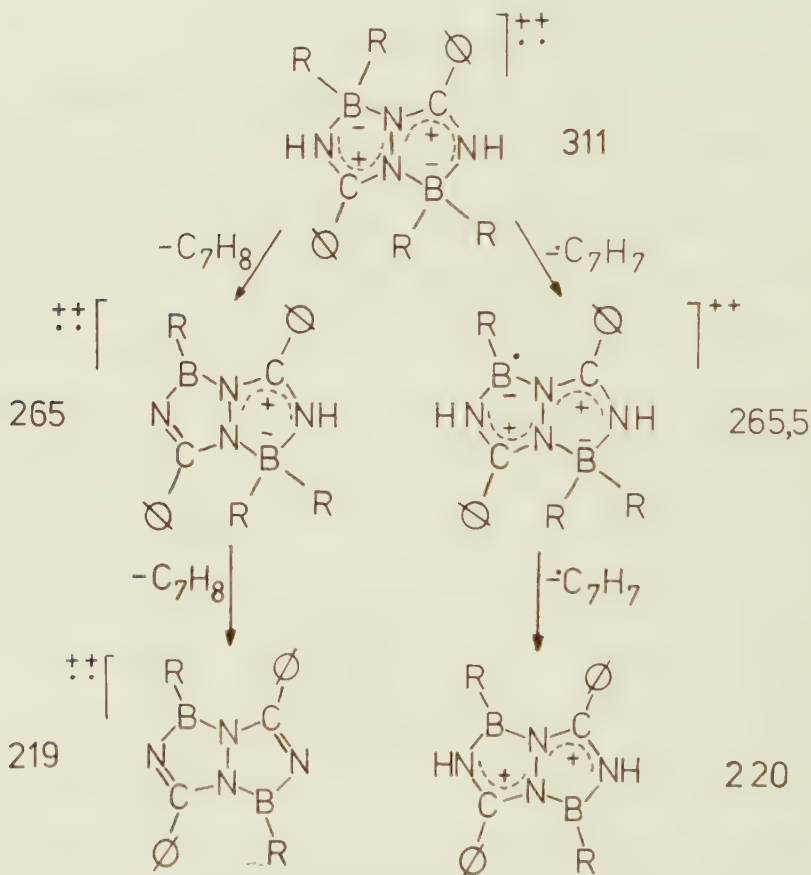
Das Signal für das NH-Proton wird bei $1,65\tau$ beobachtet, also fast 2 ppm niedriger als die entsprechenden Protonen im N,N'-Bis(benzi-

midolyl)hydrazin. Im Multipllett der aromatischen Protonen zwischen $\tau = 2,5$ und $\tau = 3,2$ ist das AB-System des p-Tritolylborans noch erkennbar. Die Lage der Methylprotonen bei $1,73 \tau$ ist unverändert gegenüber der im Boran.

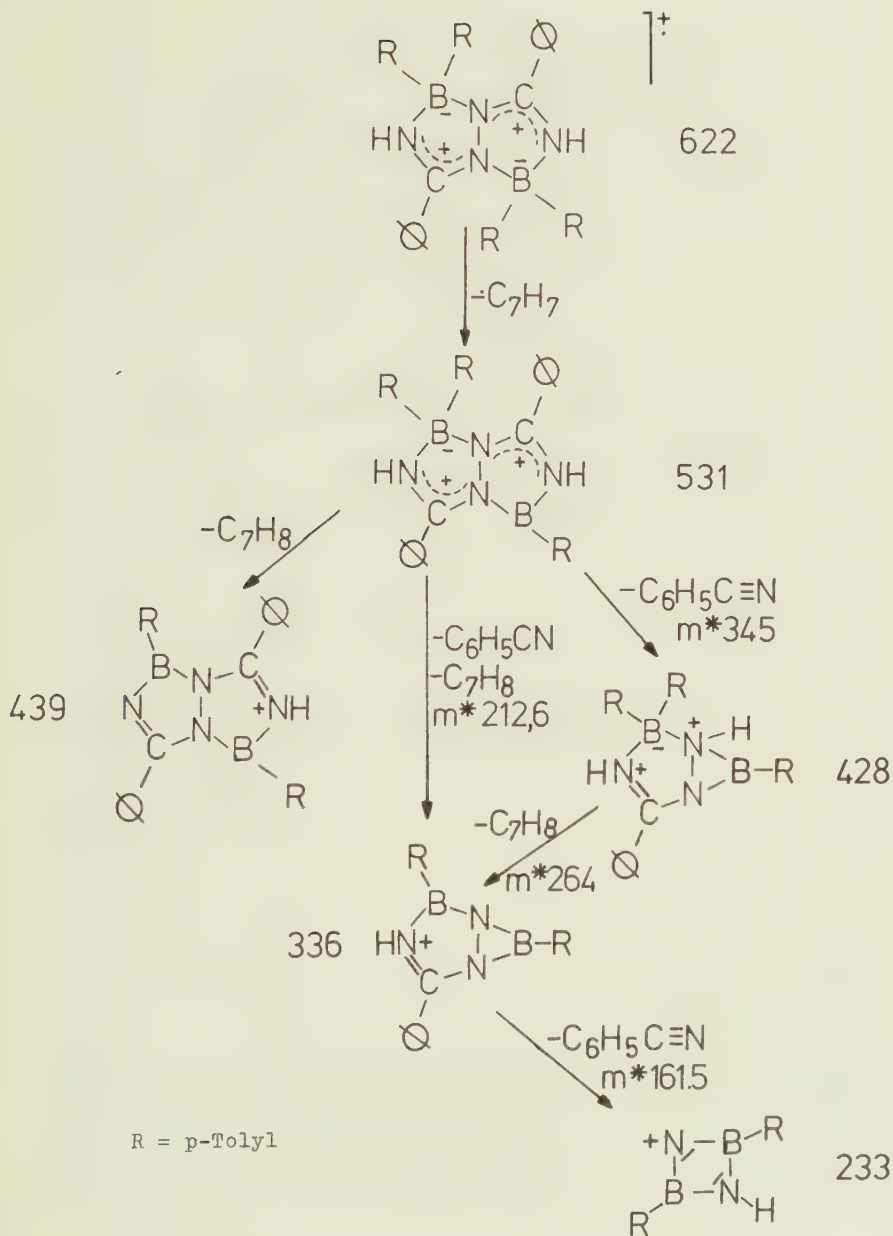
c) Massenspektrum

Bei dieser Verbindung werden ungewöhnlich intensive doppelt geladene Ionen beobachtet, deren Fragmentierung von derjenigen der einfach geladenen abweicht. Das Zerrfallsschema der einfach geladenen Ionen zeigt das gewohnte Bild, daß dem schwachen Molekülion ein sehr starker (M-R)-Peak folgt. Weitere Ionen bilden sich durch Abspaltung von Toluol oder Benzonitril. Es tritt aber auch der Fall ein, daß beide Bruchstücke synchron fragmentiert werden ($531 \rightarrow 336$; $m^+ = 212,6$). Das doppelt geladene Molekülion bei $m/e = 311$ spaltet dagegen nacheinander zweimal R^+ ab, wodurch das Ion der Masse 440^{++} bei $m/e = 220$ entsteht. Es ist das drittstärkste Ion des Spektrums und bildet keine weiteren intensiven Folgefragmente mehr. Das läßt auf eine besonders große Stabilität dieses Ions schließen, die verständlich wird, wenn man berücksichtigt, daß bei der Abspaltung von R^+ das Boratom dreibindig wird, so daß der verbleibende p-Tolylrest mit dem π -System des Bicyclus in Konjugation treten kann. Außerdem ist dieses Ion, wie alle intensiven Ionen des Spektrums, ein even-electron Ion, das einfach geladene Ion der gleichen Masse (440^+) aber ein Radikalion, das nur mit sehr geringer Intensität beobachtet wird. Aus demselben Grund ist $M^{++}-R^+$ nur schwach, während $M^{++}-RH$ zu dem doppelt geladenen Ion der Masse 530 ($m/e = 265$) führt, eine Fragmentierung, die ausgenend vom einfach geladenen Molekülion überhaupt nicht beobachtet wird. In diesem Zusammen-

hang sei noch erwähnt, daß selbst dreifach geladene Ionen, bei $m/e = 176,3$ und $176,6$ für 529^{+++} und 530^{+++} gebildet werden, die intensiver sind als M^+ .



$R = p\text{-Tolyl}$

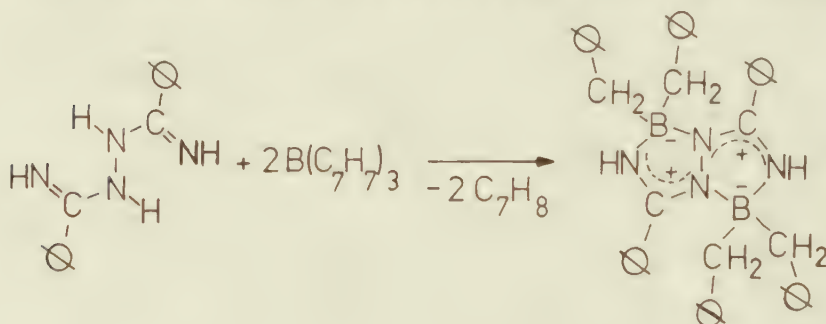


d) UV-Spektrum

Im Ultravioletspektrum liegt die Absorption mit der größten Extinktion bei 240 nm im Bereich der $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge der Aromaten. Eine zweite, langwellige Bande bei 354 nm ist eine Anregung des Bicyclus. XXXVIII zeigt eine starke, tiefblaue Fluoreszenz. Die Substanz wird durch Wasser, Säure und alkoholische KOH nicht angegriffen. Selbst Perhydrol in Eisessig (1:1) vermag XXXVIII nicht zu oxidieren.

3.3.2. Umsetzung von N,N'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tribenzylboran

Die Reaktion läuft bei 160 bis 170°C glatt ab und man erhält tiergelbe Kristalle, die bei 215 bis 234°C unter Zersetzung schmelzen.

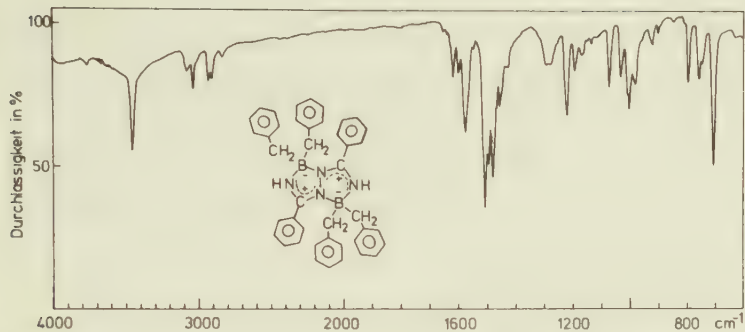


Diskussion der Spektren

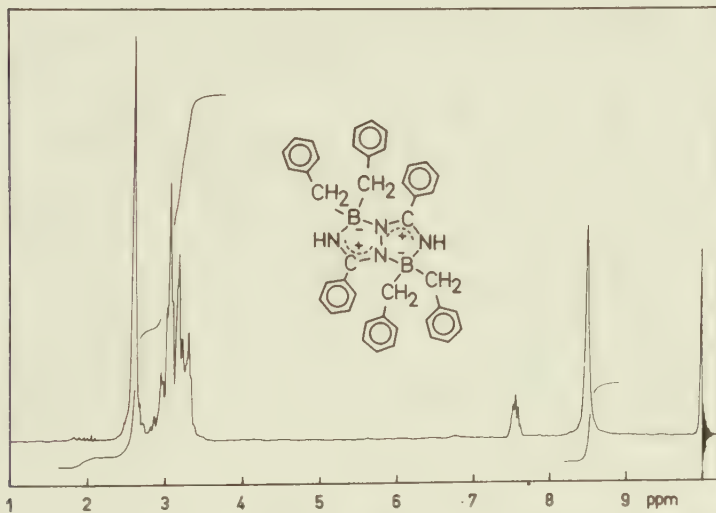
XXXIX

a) Infrarotspektrum

Das IR-Spektrum der zu XXXVIII isomeren Substanz XXXIX zeigt kaum Veränderungen. Die NH-Valenzschwingungsbande ist wiederum sehr schmal und liegt um rund 100 cm^{-1} höher als in XXXVIII. Das $\text{N}^+-\text{C}=\text{N}^-$ System absorbiert bei 1503 und 1475 cm^{-1} .



b) ^1H -NMR-Spektrum

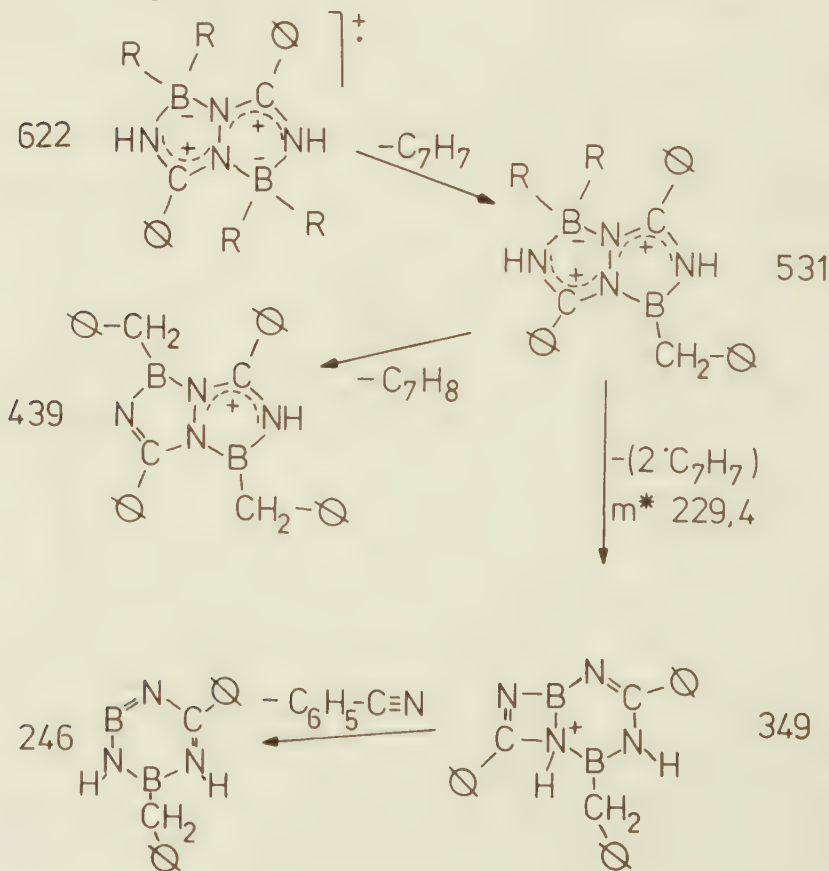


30 mg in 0,8 ml CDCl_3 + 0,1 ml d_6 -DMSO; innerer Standard TMS, 50°C

Das Signal der Methylengruppen bei 8,50 τ zeigt keine Anzeichen einer A_B-Aurspaltung. Zwischen 3,10 und 3,30 τ liegt ein Multipllett, das der Integration nach 22 Protonen entspricht. Ein Singulett bei 2,63 τ wird durch weitere 10 Protonen hervorgerufen. Dieser Befund

läßt sich am besten so deuten, daß das Singulett von den Protonen der C-ständigen Phenylringe am bicyclus stammt, das Multiplett jedoch von den aromatischen Protonen der vorständigen Benzylgruppen sowie den beiden NH-Protonen hervorgerufen wird. Das bedeutet, daß die Benzylreste das Wasserstoffatom am Stickstoff so abschirmen, daß es um mindestens 1,4 ppm nach höherem Feld verschoben wird.

c) Massenspektrum



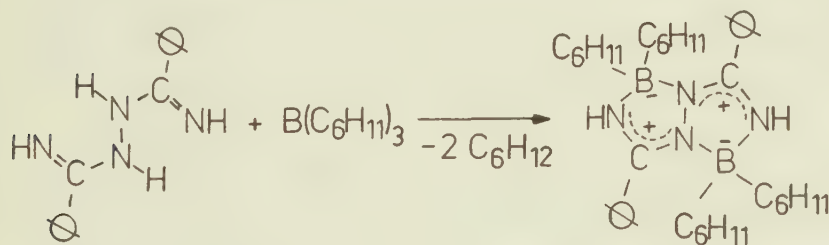
Die Unterschiede zum Fragmentierungsweg von XXVIII sind beachtlich. Lediglich die Bildung der Ionen $m/e = 531$ und $m/e = 439$ ist vergleichbar, alle anderen werden nicht oder nur sehr schwach beobachtet. Die Intensität der doppelt geladenen Ionen ist wesentlich geringer.

d) UV-Spektrum

Wie schon an der Farbe zu erkennen, muß die Absorption langwellig verschoben sein. Es wird ein Maximum bei 370 nm gefunden. Eine Fluoreszenz wird direkt nicht beobachtet, tritt jedoch sehr schwach bei ungefähr 500 nm auf.

3.3.3. Umsetzung von N,N-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tricyclohexylboran

Die Ausgangsverbindungen werden in wenig Xylol bei 130°C zur Reaktion gebracht. Die blaugelben Kristalle des Reaktionsproduktes schmelzen bei 188° - 195°C.

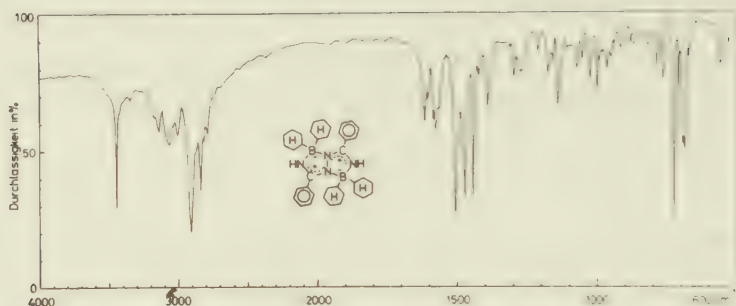


XL

Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum

Wiederum liegen bei 1506 und 1473 cm^{-1} die beiden stärksten Banden des Spektrums, die den $\text{N}^+-\text{C}^--\text{N}$ Streckschwingungen zugeschrieben wer-



den. Die Cyclohexylreste machen sich durch die starken Absorptionen bei 2917 (C-H-Valenz) und 1440 cm^{-1} (C-H-Deformation) bemerkbar. Von dieser Substanz konnte ein Kernresonanzspektrum nicht aufgenommen werden, weil sich bei Raumtemperatur zu wenig löst und in DMSO bei erhöhter Temperatur Zersetzung eintritt.

b) Massenspektrum

Das Massenspektrum ist mehr dem der Benzylverbindung XXXIX ähnlich als XXXVIII. Wiederum wird die Abspaltung von $2R^{\bullet}$ gleichzeitig aus dem Ion $(M-R^{\bullet})^{+}$ bei $m/e = 90$ nach $m/e = 341$ beobachtet ($m^{\bullet} = 229$).

c) UV-Spektrum

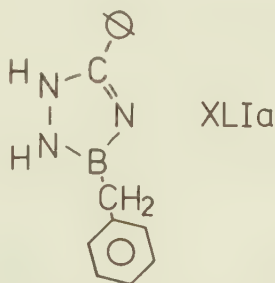
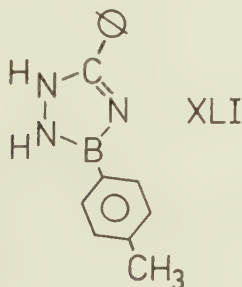
Die langwellige Absorption ist nun wieder hypsochrom verschoben, weil keine Charge-Transfer-Wechselwirkung der Cyclohexylreste mit den Phenylringen am Bicyclus möglich ist. Ein Maximum wird bei 360 nm beobachtet. Die Fluoreszenz hat aus dem gleichen Grund wieder stark zugenommen.

3.3.4. Das Verhalten von XXXVIII und XXXIX bei der Thermolyse

Nachdem bei diesen Verbindungen prinzipiell die Möglichkeit bestand, zwei weitere Moleküle Kohlenwasserstoff pro Bicyclus zu eliminieren, wurden Versuche in dieser Richtung unternommen.

Erhitzt man XXXVIII eine Stunde auf 500°C und nimmt dann ein Massenspektrum auf, so beobachtet man im unteren Massenbereich das Auftreten zweier Molekülionen der Massenzahlen 92 und 103, die den Thermolyseprodukten Toluol und benzonitril entsprechen. Im oberen Massenbereich erscheint nun ein intensives Ion bei $m/e = 235$, das ein Boratom enthält und die Struktur XLI haben könnte. Beim weiteren Aufheizen verdampft schließlich auch die Ausgangsverbindung. Die erwartete Verbindung jedoch, die bei $m/e = 440$ ein starkes Molekülion geben müßte, wird nicht beobachtet.

Die Thermolyse von XXXIX bei $320\text{--}350^{\circ}\text{C}$ scheint einen ähnlichen Verlauf zu nehmen, da als Thermolyseprodukte wieder Toluol und Benzonitril gefunden werden. Bei $m/e = 235$ wird wieder ein Ion gefunden, welches XLIIa zugeordnet wird.



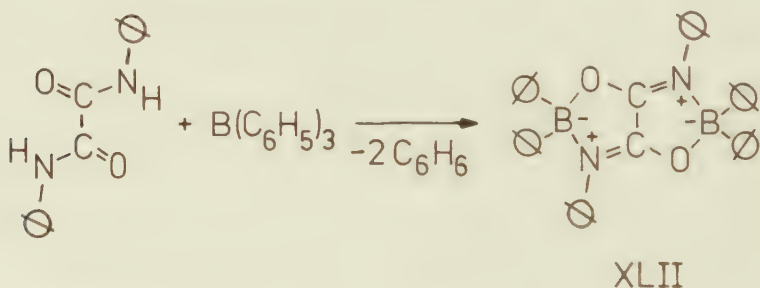
Im höheren Massenbereich treten weitere Ionen auf, jedoch kein Ion der Masse 440. Die Eliminierung von zwei Mol Toluol aus XXXVIII und XXXIX ist anscheinend nicht möglich.

3.4. Umsetzungen von Oxalsäuredianiliden mit Triphenylboran

Setzt man Oxalsäuredianilide an Stelle der bisher eingesetzten Hydrazinderivate ein, so kommt man zu isomeren Verbindungen, denen ebenfalls eine bicyclische Betainstruktur zugrunde liegt. Ihre, von den bisher betrachteten Verbindungen abweichenden Eigenschaften, aber auch die Übereinstimmungen, stellen eine wertvolle Erweiterung der Aussagemöglichkeiten über die bicyclischen Betainstrukturen dar.

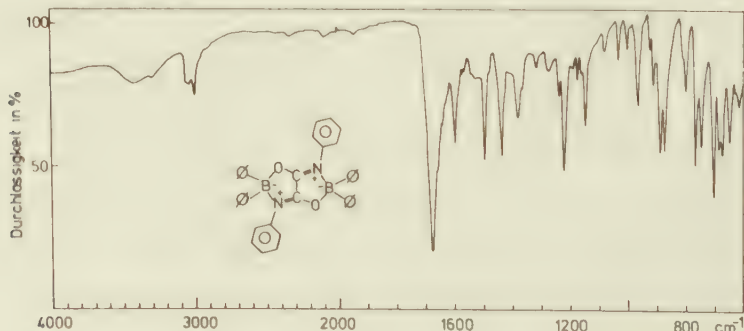
3.4.1. Umsetzung von Oxalsäuredianilid mit Triphenylboran

Aus der Schmelze der beiden Ausgangsverbindungen erhält man farblose Kristalle, die sich bei 190°C zersetzen.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum



Vor einer Interpretation des IR-Spektrums von XLII soll kurz das Spektrum des Oxalsäuredianilids angeführt werden. Bei 3300 cm^{-1} liegt die schmale Bande der N-H-Valenzschwingung. Die Amid-carbonyl-absorption (Amid I) wird bei 1670 cm^{-1} , die als Amid II bezeichnete N-H bzw. O=C-N-Schwingung wird bei 1515 cm^{-1} beobachtet. Zwei weitere intensive Banden bei 1595 und 1440 cm^{-1} werden den Gerüstschwingungsbanden der Aromaten zugeschrieben. Demgegenüber ist im Spektrum von XLII nur noch eine intensive Absorption bei 1673 cm^{-1} vorhanden. Es scheint also so zu sein, daß ein diphenylborylsubstituiertes Oxalsäureanilid vorliegt, dessen Carbonylbande dort absorbiert. Dagegen spricht aber das Fehlen einer B-N-Schwingungsbande, die in diesem Fall zwischen 1340 und 1400 cm^{-1} auftreten müßte. Zusammen mit anderen Argumenten wird deshalb auch bei diesen Verbindungen eine offene Formulierung nicht in Betracht gezogen, sondern die eines cyclischen Betains. Für die Bande bei 1673 cm^{-1} kommt dann nur eine $\text{C}=\text{N}^+-\text{Valenzschwingung}$ in Frage.

b) Massenspektrum

XLII ist isomer zu XXXIIIa und bei einer cyclischen Struktur ist ein sehr ähnliches Massenspektrum zu erwarten. Das ist auch der Fall. Beide Molekülonen bei $m/e = 568$ werden von einem mehr oder weniger starken $(M-1)$ -Ion begleitet. Basispeak ist jeweils das $(M-\text{C}_6\text{H}_5)$ -Ion bei $m/e = 491$ und in beiden Fällen wird als zweitstärkstes Ion das der Masse 387 gefunden, welches aus $m/e = 491$ durch Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ ($m^* = 305$) hervorgeht. Dieser Fragmentierungsweg ist aus einer offenkettigen Struktur heraus nicht zu erwarten. Das Massenspektrum liefert also ein wesentliches Argument dafür, daß auch hier ein cyclisches Molekül vorliegt.

c) UV-Spektrum

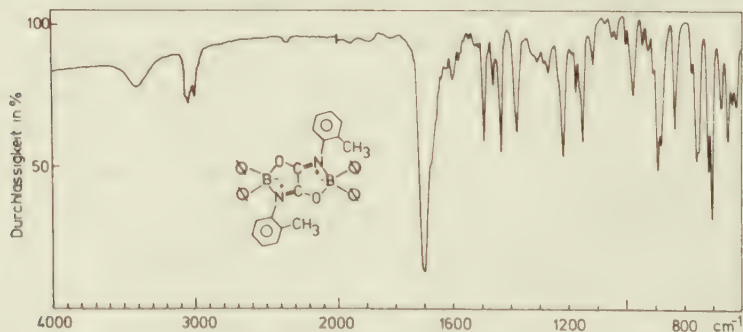
Das gewichtigste Argument für die cyclische Struktur von XLII ist die Tatsache, daß sie wie XXXIIIa eine starke blaue Fluoreszenz zeigt, wobei die Lage (410nm) und Struktur der Fluoreszenzbande fast identisch sind. Darauf wird im nächsten Kapitel noch näher eingegangen.

3.4.2. Umsetzung von Oxalsäure-di-o-toluidid mit Triphenylboran

Diese Verbindung war deshalb von Interesse, weil hier eine koplanare Einstellung des Aromaten am Ringgerüst nicht ohne weiteres möglich ist. Das muß sich besonders auf das UV-Spektrum auswirken. Wie XLII wird auch XLIII aus einer Schmelze der Ausgangsverbindungen dargestellt, und liegt in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 195-205°C vor.

Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum



Die Spektren von XLII und XLIII sind nahezu identisch. Wesentlichster Unterschied ist die Verschiebung der C=N⁺-Valenzschwingung um

25 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen auf 1698 cm^{-1} . Die durch die Methylgruppe hervorgerufene sterische Hinderung bewirkt, daß die positive Ladung mehr am Stickstoffatom lokalisiert ist als bei XLII und damit zu einer hypsochromen Verschiebung der Bande führt.

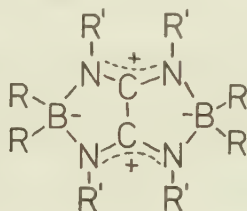
b) Massenspektrum

Abgesehen von der Verschiebung der Massenzahlen um 28 Masseneinheiten nach oben sind die Spektren der beiden Verbindungen fast identisch.

c) UV-Spektrum

Unter einer UV-Lampe ist hier nur noch eine schwache Fluoreszenz wahrnehmbar, doch zeigt die Messung im Fluoreszenzphotometer, daß die Fluoreszenzbande um 60 nm kurzwellig verschoben ist.

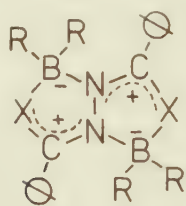
Ein ähnliches bicyclisches System, in dem lediglich die beiden Ringsauerstoffatome durch NR'-Gruppen ersetzt sind, wurde bereits 1967 von S.Trofimenko beschrieben⁵⁰⁾. Man erhielt es aus symmetrisch tetrasubstituierten Oxaminiden und Triorganoborane in analoger Darstellungsweise. Die spektroskopischen Daten und Eigenschaften sind direkt vergleichbar und weitgehend identisch. Die von Trofimenko daraus als wahrscheinlich abgeleitete Struktur eines bicyclischen Betains mit delokalisierter positiver Ladung findet durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit volle Bestätigung, ebenso der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen.



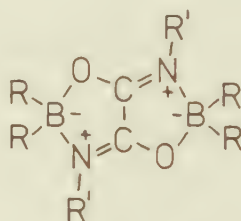
R, R' = Alkyl, Aryl

3.4.3. Die Elektronenabsorptionsspektren der bicyclischen Betaine

Die starke Fluoreszenz der bicyclischen Betaine mit $R' = \text{Phenyl}$ und $R = \text{Phenyl}$ und ihr Verschwinden bei $R = \text{Benzyl}$ gab Anlaß, diesem Problem nachzugehen. Es wurden deshalb die Verbindungen in einem Fluoreszenzspektrometer gemessen. In Tabelle 2 sind die Messergebnisse zusammengefaßt.



IVa



XLIIa

	R	Absorption max.	rel. I.	Farbe
X = O	C_6H_5 (XXXIIIa)	390(s) 410 435	1	farblos
	$-CH_2C_6H_5$ (XXX)	450	1/1000	tiefgelb
	$-CH_2CH_2C_6H_5$ (XXXIII)	435 450	1/100	hellgelb
X = NH	$C_6H_4-CH_3$ (XXXVIII)	480 515(s)	1	farblos
	$CH_2-C_6H_5$ (XXXIX)	500	1/1000	tiefgelb
	C_6H_{11} (XL)	480	1/100	hellgelb
$R' = C_6H_5$	C_6H_5 (XLII)	385(s) 410 430	1	farblos
$R' = o\text{-Tolyl}$	C_6H_5 (XLIII)	345	1	farblos

Die Abschätzung der Intensitäten ist als grobe Näherung zu verstehen. Eine quantitative Bestimmung war nicht möglich, weil sich die Verbindungen in den in Frage kommenden Lösungsmitteln zu schlecht lösen. Trotzdem kann der Sachverhalt gut dargestellt werden.

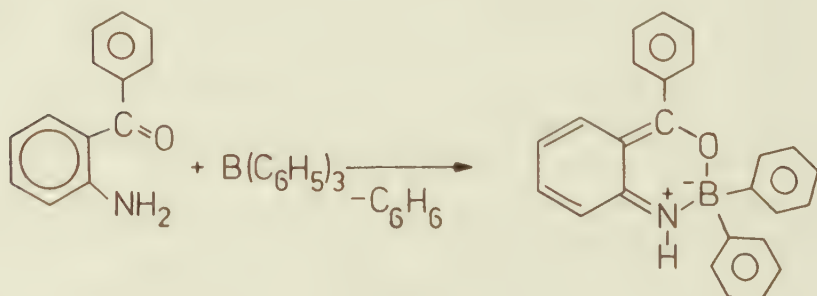
Die Maxima der Fluoreszenzbanden werden für XXXIIIa bei 410 nm und 435 nm, für XXXVIII bei 480 und 515 nm (Schulter) gefunden. Die Intensität ist sehr groß und kann selbst bei zehnfacher Verdünnung der gesättigten Lösung ohne weiteres gemessen werden. Ist der Substituent am Bor aber ein Benzylrest, dann geht die Intensität der Fluoreszenz auf ca. 16 zurück. Gleichzeitig wird das maximum langwellig verschoben und wird nun bei 450 (XXX) und 500 (XXXIX) nm beobachtet. Die Verringerung der Fluoreszenzintensität wird auf die Bildung eines Charge-Transferkomplexes zwischen den Benzylresten am Bor und den Phenylresten am Bicyclus zurückgeführt. Wenn das der Fall ist, sollte die Fluoreszenz wieder zunehmen, wenn man am Bor-atom Reste einführt, die keine so günstige Position einnehmen oder keinen Komplex bilden können. So findet man für XXXIII und XL tatsächlich eine Zunahme der Intensität auf das Zehnfache. Geht man nun zu den mit Oxalanilid hergestellten Verbindungen über, so findet man für XLII ebenfalls starke blaue Fluoreszenz. Lage und Struktur der Fluoreszenzbande sind nahezu identisch zu XXXIIIa. XLIII dagegen zeigt im sichtbaren keine Fluoreszenz mehr, weil die Methylgruppe in ortho-Stellung eine ebene Anordnung des Aromaten zur Ringebene behindert. Das Auftreten der Fluoreszenz ist also mit dem zweifach positiv geladenen $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{N}}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -System verbunden, das dabei eben angeordnet sein muß. Wird die ebene Anordnung behindert, so tritt lediglich eine Fluoreszenz auf, wie sie z.B. bei Benzol (300 nm) beobachtet wird⁵¹⁾. Die ebene Struktur der bicyclischen Betaine des Typs IVa und XLIIa ist damit als gesichert anzusehen.

4. Weitere Synthesen von Heterocyclen mit der Gruppierung N-B-O

Nachdem die Synthesen der verschiedenen Bicyclen gezeigt hatten, daß die cyclisierenden Kondensationen sehr leicht und in hoher Ausbeute ablaufen, stellte sich die Frage, ob sich auch ein Sechsring in gleicher Weise darstellen läßt. Besonders interessant war in diesem Zusammenhang, ob sich ein derartiger Heterocyclen auch dann bildet, wenn dabei die Resonanzenergie eines Aromaten aufgehoben wird.

4.1. Reaktion von Orthoaminobenzophenon mit Triphenylboran

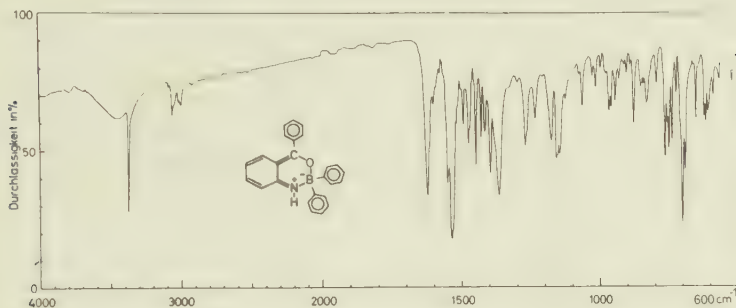
Einer Lösung von Triphenylboran in Toluol wird die äquimolare Menge Orthoaminobenzophenon zugegeben; es erfolgt augenblickliche Reaktion und die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Nach 10h Rühren bei Raumtemperatur werden die permanganatfarbigen Kristalle isoliert. Sie schmelzen bei 182-183°C unter Zersetzung. Das entstandene Benzol wird gaschromatographisch nachgewiesen.



XLIV

Diskussion der Spektren

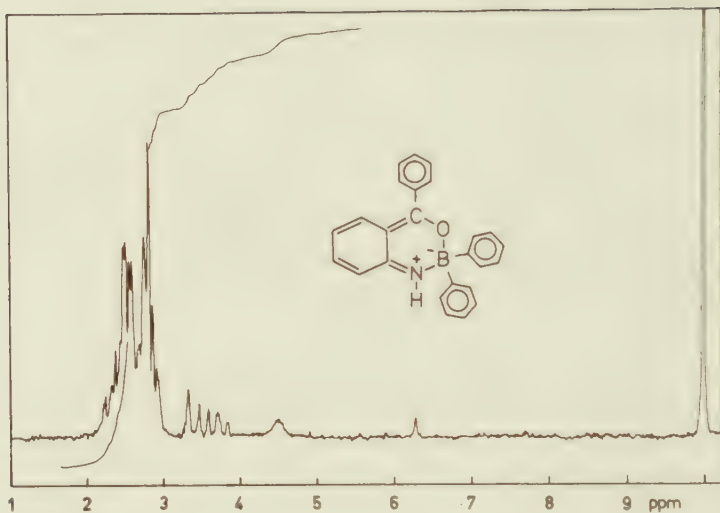
a) Infrarotspektrum



Auffällig ist hier wie bei den unter 3.2. betrachteten Bicyclen die NH -Valenzschwingung, die bei 3377 cm^{-1} als sehr scharfe Bande auftritt. Bei 1624 und 1535 cm^{-1} liegen zwei intensive Absorptionen, die dem entstandenen o-quinoiden System zugeordnet werden müssen. So werden die C=N -Valenzschwingungsbanden in Chinonoximen bei 1618 und 1526 cm^{-1} angegeben⁴⁵⁾.

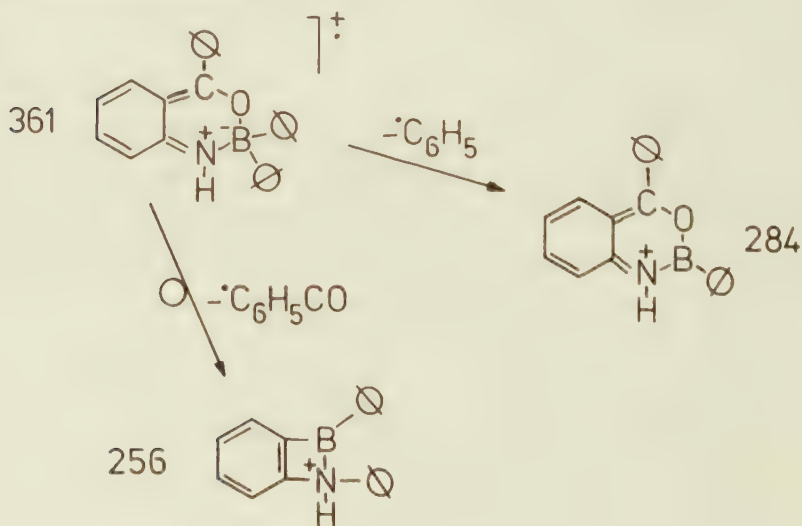
b) ^1H -Kernresonanzspektrum

Die vorgeschlagene Struktur wird durch das NMR-Spektrum gestützt, da neben einem komplexen Signal zwischen $\tau = 2,2$ und $3,0$ fünf weitere Signale im Bereich von $\tau = 3,3$ bis $3,9$ auftreten, die typisch für die Protonenresonanz von o-Chinonen sind⁴⁶⁾. Letztere verschwinden sofort, wenn etwas Wasser der Lösung zugesetzt wird.



45mg in 0,9ml CDCl_3 ; innerer Standard: TMS

c) Massenspektrum



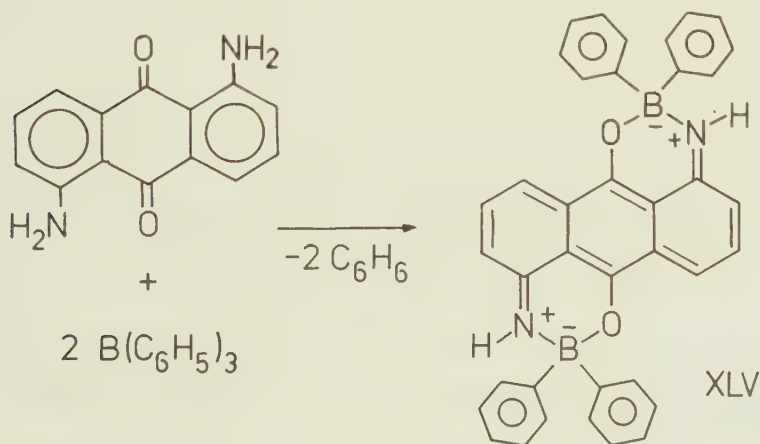
Im Massenspektrum tritt bei $m/e = 361$ ein starkes Molekülion auf, das nicht durch ein $(M-1)^+$ -Ion überlagert ist. Ganz analog zu den bisher betrachteten cyclischen Betainen ist das intensivste Fragmentation der (M-R)-Peak.

d) UV-Spektrum

Oowohl die Substanz an Luft keine Zersetzungserscheinungen zeigt, werden ihre Lösungen sehr rasch entfärbt. Im UV-Spektrum findet man eine breite Absorption mit dem Maximum bei 500 nm, dessen Intensität schnell abnimmt. Gleichzeitig nimmt eine Bande bei 375 nm zu, die zum UV-Spektrum des Orthoaminobenzophenons gehört.

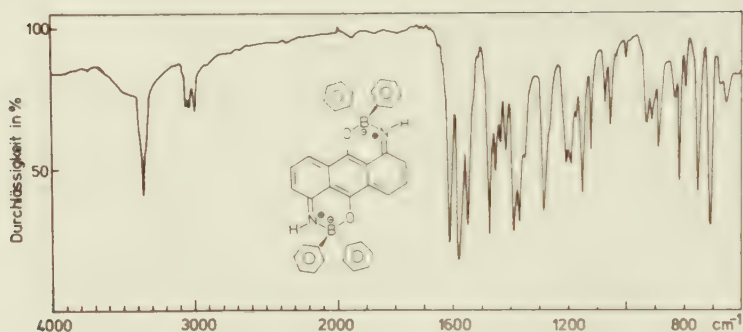
4.2. Umsetzung von 1,5-Diaminoanthrachinon mit Triphenylboran

Wie bei der vorhergehenden Reaktion werden die Komponenten in Xylol bei Siedetemperatur umgesetzt, doch tritt schon bei Zimmertemperatur eine intensive Blaufärbung ein. Diese verstärkt sich beim Erhitzen und ein dunkelblauer Niederschlag fällt aus.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum



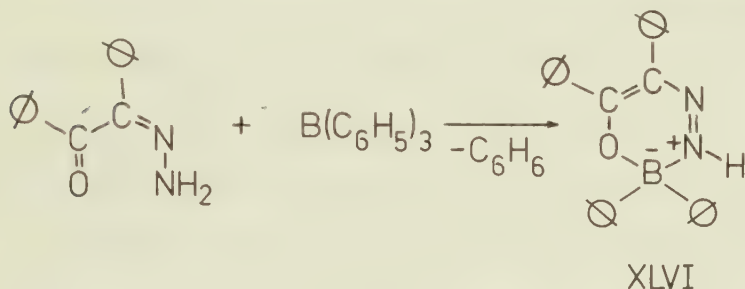
Das bandenreiche Spektrum zeigt wieder die N-H-Valenzschwingung bei 3355 cm^{-1} , sowie bei 3000 cm^{-1} eine C-H-Valenzschwingung, die gut mit der in Chinonen übereinstimmt⁴⁾. Die Carbonylbande des Diaminoanthrachinons bei 1642 cm^{-1} ist verschwunden^{4b)}, an ihre Stelle treten Absorptionen bei 1605 , 1575 und 1544 cm^{-1} , von denen die Bande bei 1575 cm^{-1} einer C=N-Valenzschwingung zugeordnet wird.

b) Massenspektrum

Neben dem Molekülion bei $m/e = 466$ treten in starkem Maße die Fragmente (M-1) und (M-2) auf, die das Isotopencluster des Molekülpeaks ganz verdecken. Das Ion der Masse 466 kann einmal aus dem Molekülion durch Abspaltung von Benzol, zum anderen aus $(M-1)^+ \cdot R$ hervorgehen. Bei $m/e = 412$ erscheint mit großer Intensität das Fragmention $(M-2 \cdot R)^+$, das bei $m/e = 206$ auch als 412^{++} beobachtet werden kann. Auch die übrigen Ionen treten alle doppelt geladen auf, teilweise sehr intensiv.

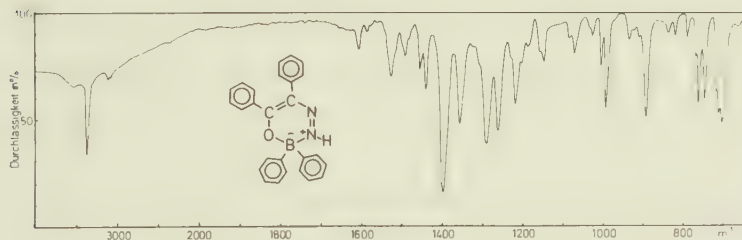
4.3. Umsetzung von Benzilmonohydraxon mit Triphenylboran

Bei einem, den bisner gefundenen Reaktionen ähnlichen Verlauf, ist eine Verbindung zu erwarten, die eine protonierte Azogruppierung enthält. Schmilzt man ein äquimolares Gemisch der Ausgangsverbindungen, so setzt bei 130°C Reaktion ein. Die orangeroten Kristalle, die fast analysenrein anfallen, schmelzen bei 176-180°C.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum



Schon aus dem Infrarotspektrum wird deutlich, daß die Carbonylfunktion des Benzilmonohydraxons an der Reaktion teilnimmt. Ihre starke Absorption bei 1640 cm⁻¹ ist ebenso verschwunden, wie eine breite

Bande bei 1550 cm^{-1} , die von der NH-Deformationsschwingung und der C=N-Valenzschwingung hervorgerufen wurde. Dafür wird nun bei 1390 cm^{-1} eine sehr intensive Bande gefunden, die der N=N-Valenzschwingung zugeordnet wird. Ihre ungewöhnlich hohe Intensität wird auf die positive Ladung an einem der Stickstoffatome zurückgeführt, denn eine Azogruppe absorbiert nicht annähernd an dieser Stärke⁴⁹⁾.

b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Das Multiplett der aromatischen Protonen liegt zwischen 2,3 und 2,9 τ , während das Signal der NH-Gruppe bei 0,20 τ gefunden wird. Die niedrige Lage deutet darauf hin, daß hier die positive Ladung weitgehend lokalisiert ist und dadurch die Verschiebung nach tieferem Feld zustande kommt. In den bicyclischen Systemen XXXVIII und XXXIX, die ebenfalls eine NH-Gruppe neben dem Boratom aufweisen, wird dieses Signal oberhalb 1,5 τ beobachtet, weil hier die Ladung delokalisiert ist.

c) Massenspektrum

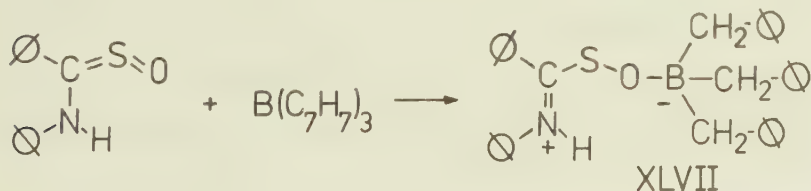
Bemerkenswert sind die direkt von Molekülion bei $m/e = 353$ ausgehenden Fragmentierungen nach $m/e = 313$ (-NH?) und 355 (-HN=NH). Ansonsten ist auch hier die Abspaltung von einem Phenylradikal der überwiegende Fragmentierungsweg. Ebenfalls stark vertreten ist eine Eliminierung von $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{O}}=\text{NH}$, die zum Ion bei $m/e = 254$ führt. Im UV-Spektrum tritt eine starke Absorption bei 433 nm auf, die aber sehr schnell verschwindet, weil auch XLVI in Lösung nicht stabil ist.

5.1. Die Reaktion von Thiobenzanilid-S-oxid mit Organoborane

Die Tatsache, daß in den bisher dargestellten Verbindungen jeweils vier verschiedene Atome in einem Fünfring vorlagen, gab Anlaß zu Überlegungen, einen Heterocyclus mit fünf unterschiedlichen Atomen im Ring zu synthetisieren. Unter den in Frage kommenden Ausgangsverbindungen befanden sich auch die Thioamid-S-oxide, von denen sich das Thiobenzanilid-S-oxid als die am leichtesten zugängliche und stabilste herausstellte. Offen blieb allerdings, ob es möglich war, das S-Oxid ohne Zersetzung auf die nötige Reaktionstemperatur zu erwärmen. Umsetzungen mit Triphenylboran und Tri-*i*-butylboran schienen diese Bedenken zu bestätigen, da in beiden Fällen die gewünschte Verbindung nicht isoliert werden konnte, sondern eine Vielzahl von Produkten auftrat. Erst mit Tribenzylboran gelang es in sehr guten Ausbeuten den erwarteten Heterocyclus darzustellen.

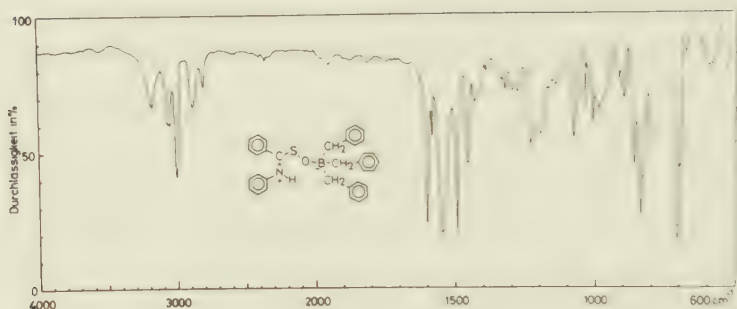
5.1.1. Umsetzung von Thiobenzanilid-S-oxid mit Tribenzylboran zum 1:1-Addukt XLVII

Zu der Suspension von Thiobenzanilid-S-oxid in Diäthyläther wird eine ätherische Lösung von Tribenzylboran zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei spontan und die ursprünglich hellgelbe Farbe vertieft sich. Das gelbe, feinkristalline Reaktionsprodukt wird an Luft sofort oxidiert. Toluol wird nur wenig gefunden. Diese Tatsachen und die Analyse zeigten, daß ein Addukt von Tribenzylboran und dem S-Oxid vorlag.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum

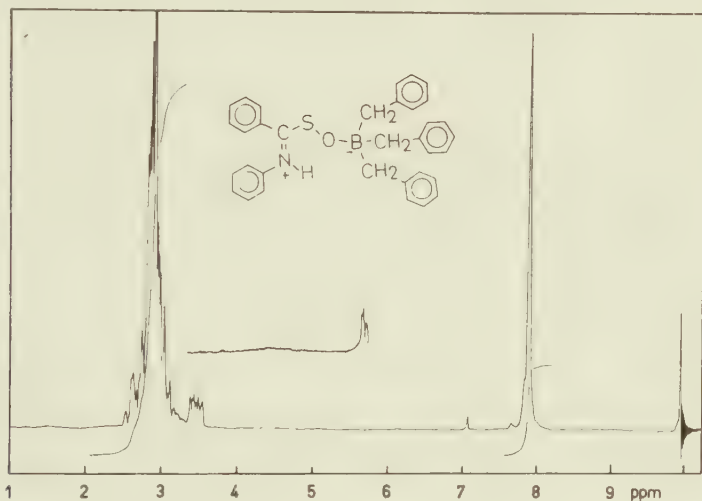


ca. 5% Lösung in CHCl_3

Die Absorption bei 3200 cm^{-1} ist der N-H-Valenzschwingung zuzuordnen, doch ist ihre Intensität sehr gering. Deshalb wird die starke Bande bei 3013 cm^{-1} ebenfalls einer N-H-Valenzschwingung zugeschrieben. Bei 1599 und 1493 cm^{-1} finden sich zwei schmale Banden, die von aromatischen Valenzschwingungen herrühren. Eine breite Absorption bei 1549 cm^{-1} wird am besten als C=N-Valenzschwingung gedeutet, die durch das Schwefelatom als Substituent so stark erniedrigt ist. Da die im S-Oxid selbst vorliegende intensive Absorption bei 953 cm^{-1} , die dem C=S=O-System zugeordnet wird, im Addukt völlig verschwunden ist, kann man von einer Adduktbildung am Sauerstoff ausgehen. Dafür erscheint eine neue Bande bei 840 cm^{-1} , die sich gut einer S-O-Valenzschwingung zuordnen läßt.

b) ^1H -NMR-Spektrum

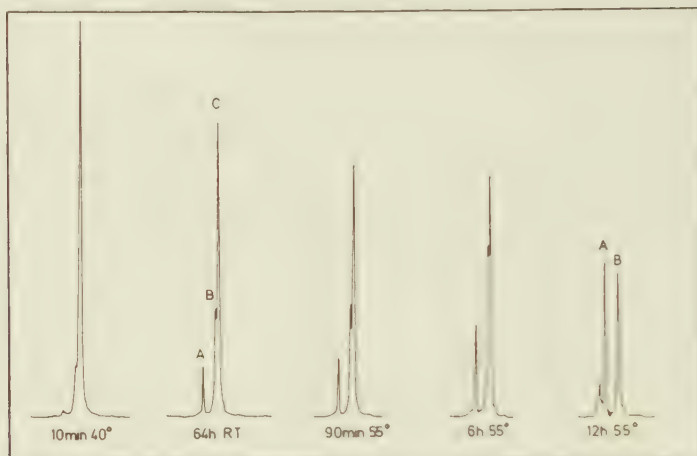
Am besten erhält man ein Kernresonanzspektrum des Adduktes, wenn die Reaktion direkt im Röhrchen in CDCl_3 durchgeführt wird. Wie zu erwarten, wird das Signal der CH_2 -Protonen von $\tau = 7,57$ im Tribenzylboran nach höherem Feld bis $7,35\tau$ verschoben. Das N-H-Signal des Phlocozanilid-S-oxides bei $0,85\tau$ verschwindet und es erscheint ein sehr breites Signal zwischen $0,8$ und $2,0\tau$, an das sich unmittelbar das Multipllett der aromatischen Protonen anschließt.



100 mg in 1,0 ml CDCl_3 ; innerer Standard: TMS

Das Signal der Benzylprotonen zeigt eine Schulter, die bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur wächst. Temperaturerhöhung beschleunigt diesen Prozeß, bei dem es sich um die Bildung des Heterocyclus handelt. Das Singulett A ist das Methylsignal des Toluols, B das Signal der Benzylprotonen im Heterocyclus und C das der Benzylprotonen im Addukt. Die Reaktion läßt sich damit sehr schön verfolgen.

Nach längerer Zeit wird in Deuteriumchlorid eine weitere Zersetzung beobachtet, die in n-Heptan nicht eintritt.

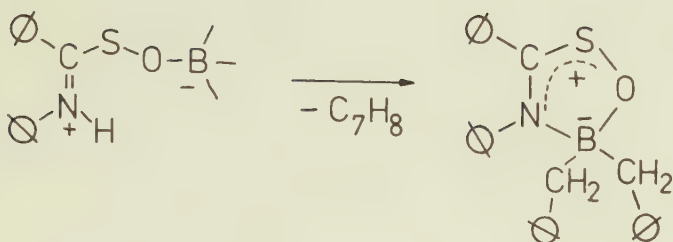


c) Massenspektrum

Es konnte lediglich neben dem des Heterocyclus XLVIII selbst beobachtet werden, weil die Temperatur, die zur Verdampfung nötig ist, schon zur Abspaltung von Toluol aus dem Addukt ausreicht. Das Ion der Masse 254 ist Tribenzylboran, ein weiteres bei $m/e = 303$ kann einem benzylierten Thiobenzanilid zugeordnet werden.

5.1.2. Weiterreaktion des Adduktes XLVII zum Heterocyclus XLVIII

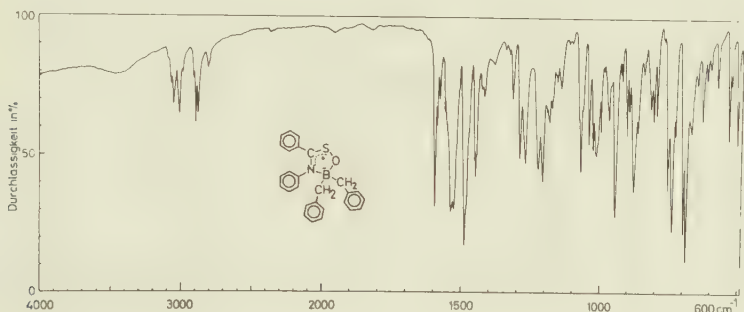
Erwärmt man das Addukt in n-Heptan, so geht es langsam in Lösung, aus der sich beim Abkühlen ein dunkles Öl abscheidet. Es kristallisiert nach kurzer Zeit in großen gelben Kristallen, die bei 92-95°C schmelzen. Sie sind in Gegensatz zu dem Addukt an Luft längere Zeit haltbar, wenn sie völlig frei von Lösungsmittel sind.



XLVIII

Diskussion der Spektren

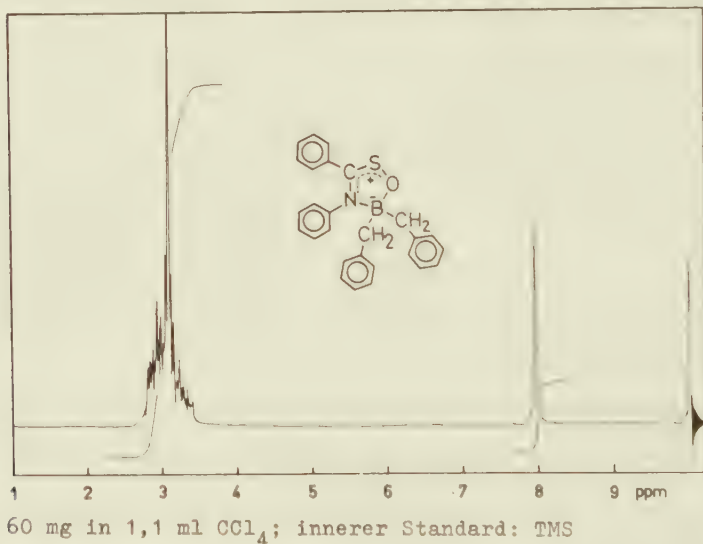
a) Infrarotspektrum



Auf den ersten Blick ähnelt das IR-Spektrum dem des Adduktes, doch fällt der größere Bandenreichtum sofort auf. Die Banden bei 3200 und 3013 cm^{-1} sind verschwunden und an Stelle der breiten Absorption bei 1549 cm^{-1} treten zwei nahe beieinander liegende Banden bei 1540 und 1529 cm^{-1} . Zusätzlich kommt es zur Verbreiterung und Intensitätszunahme der Bande bei 1493 cm^{-1} , die sicher durch eine auf die aromatische Gerüstschwingungsbande fallende starke Absorption her-

vorgerufen wird. Diese drei Banden werden den Valenzschwingungen des Ringes zugeordnet, wobei auf eine Klassifizierung bewußt verzichtet wird. Aus den im langwelligeren Bereich auftretenden 20 Absorptionen ließe sich ohne weiteres für jede Valenz- oder Ringschwingung eine passende Bande finden, doch erscheint ein solches Vorgehen nicht sinnvoll, da eine Untermauerung der Angaben durch umfangreiches Vergleichsmaterial nicht möglich ist.

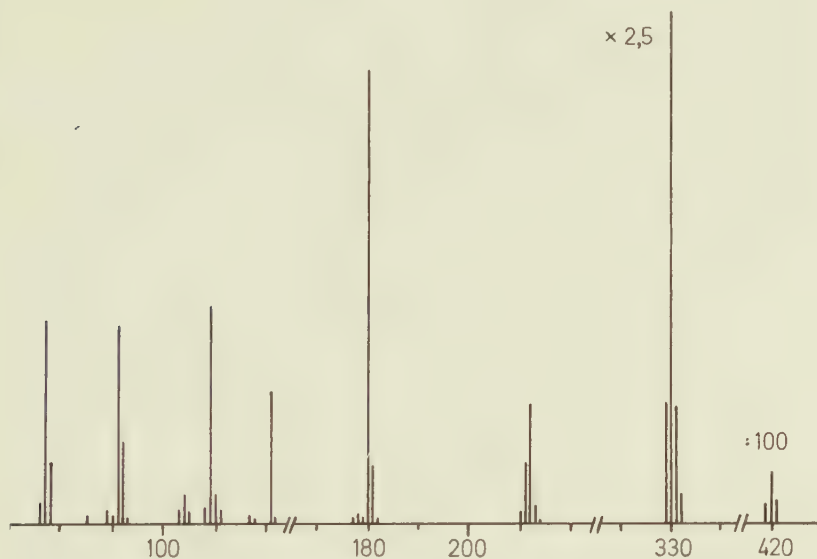
b) ^1H -NMR-Spektrum



Während das Infrarotspektrum nicht zwingend die cyclische Struktur beweist, zeigt das Kernresonanzspektrum eindeutig, daß auf Grund der indirekt feststellbaren Vierbindigkeit des Boratoms eine cyclische Struktur vorliegen muß. Jede der möglichen offenen Strukturen dieser Verbindung muß im Kernresonanzspektrum durch ein Benzylsignal erkennbar sein, welches, auf Triphenylboran bezogen, einer nach tieferem Feld als nach höherem verschoben sein sollte³⁾. Da das Signal aber praktisch genau an der Stelle gefunden wird (7,95 τ), an

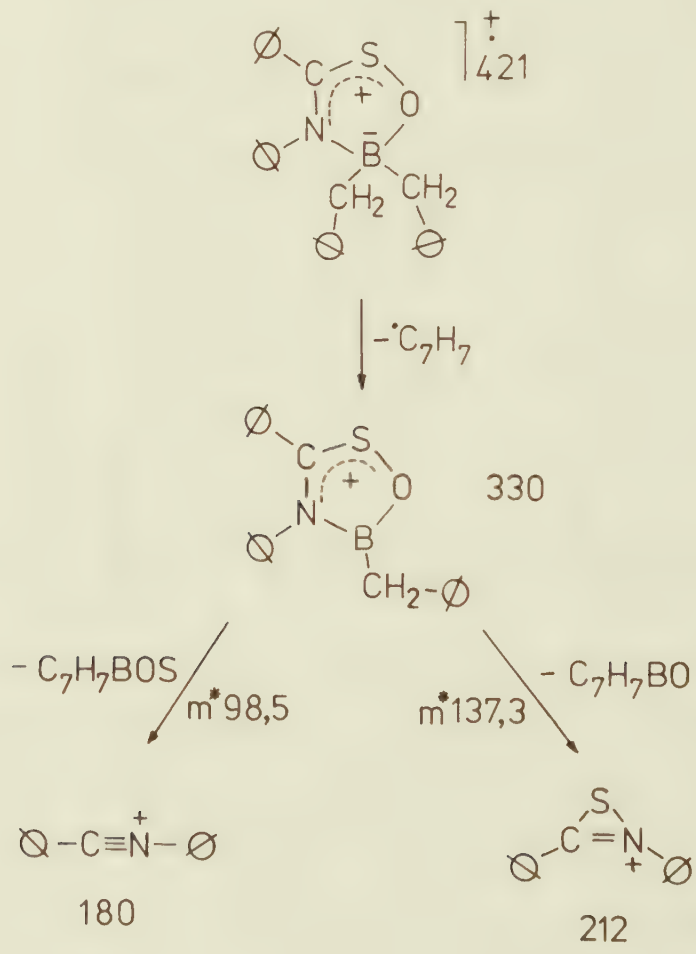
der auch die benzyllischen Protonen im Addukt - wo das Bor vierbindig sein muß - Resonanz zeigen, ist die cyclische Struktur bewiesen. Das Multipllett der Phenylprotonen zeigt eine ausgeprägte Spitze bei $3,1\tau$.

c) Massenspektrum



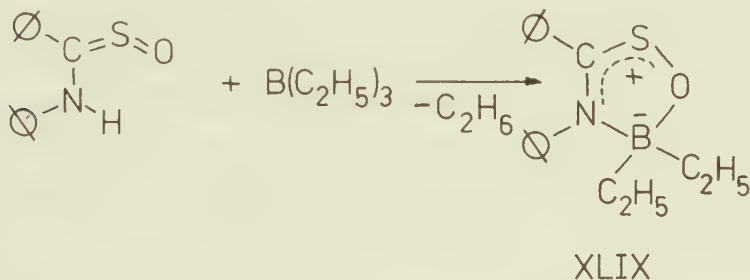
Das Massenspektrum von XLVIII bestätigt die auf Grund der bisherigen Überlegungen angenommene cyclische Betainstruktur. Es ist in den wesentlichen Zügen identisch zu den Massenspektren der Verbindungen IX und XXVI. So wird wie dort nur ein sehr schwaches Molekülion bei $m/e = 421$ gefunden, dessen Cluster von dem eines 5 bis 10 mal stärkeren $(M-1)$ -Ions überlagert ist. Basispeak ist auch hier die Abspaltung von Benzylradikal vom Boratom, die zum Ion bei $m/e = 330$ führt. Sein Isotopencluster läßt klar erkennen, daß in diesem

Ion sowohl ein Bor- als auch ein Schwefelatom enthalten ist. Durch metastabile Übergänge bei $m/e = 137,3$ und $98,3$ belegt sind die Fragmentierungen von C_7H_7BO und C_7H_7BOS , bei denen die Ionen der Massenzahlen 212 und 180 entstehen.



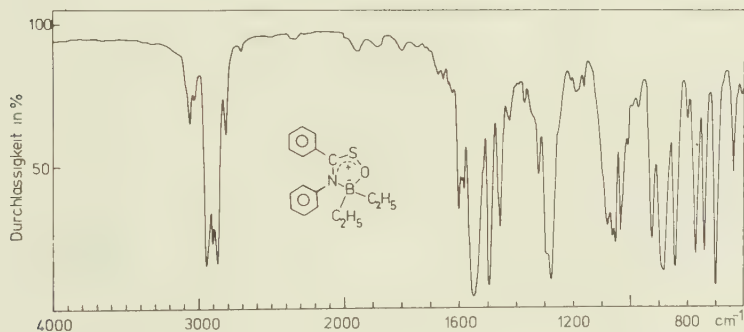
5.1.3. Umsetzung von Thiobenzanilid-S-oxid mit Triäthylboran

Die Reaktion führt in CCl_4 zunächst wiederum nur zum Addukt, das aber beim Entfernen des Lösungsmittels zum Fünfring weiterreagiert, der als gelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt $130-140^\circ\text{C}/0,001$ Torr erhalten wird.



Diskussion der Spektren

a) Infrarotspektrum

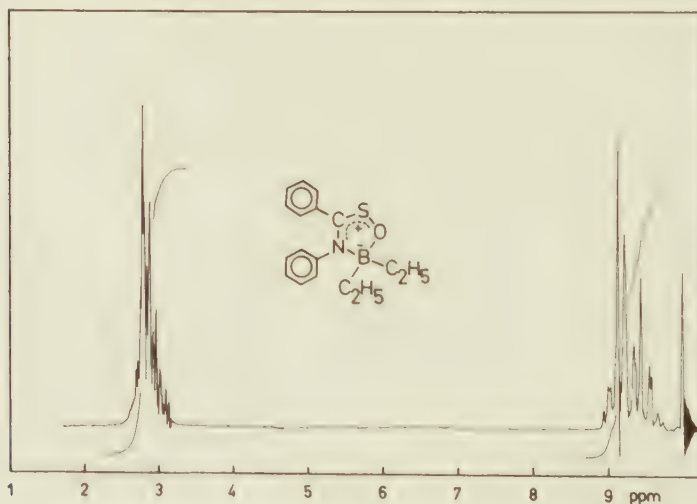


Kapillarfilm

Lediglich andere Intensitäten unterscheidet dieses Spektrum von dem der benzylsubstituierten Verbindung. Vor allem die Doppelbande bei

1275 und 1242 cm^{-1} , die bei XLVIII ebenfalls an dieser Stelle auftritt, ist sehr viel intensiver. Die CH-Valenzschwingung der Methylengruppen am vierbindigen Bor sind sehr deutlich bei 2810 cm^{-1} zu sehen. Wieder liegt eine starke Bande bei 1550 cm^{-1} , die auf Grund einer Schulter bei 1535 cm^{-1} ebenfalls als Doppelbande anzusehen ist. Bei 924, 835 und 743 cm^{-1} liegen drei intensive Absorptionen, die ebenfalls Ringschwingungen des Heterocyclus angehören. Die Zuordnung läßt sich sehr gut treffen, wenn eine Probe, die ca. 30 Sekunden der Luft ausgesetzt wurde, erneut spektroskopiert wird. Durch Hydrolyse und Oxidation wird der Ring augenblicklich zerstört; es bleiben Thiobenzanilid-S-oxid und leichtflüchtige Borinsäurederivate zurück.

b) ^1H -NMR-Spektrum

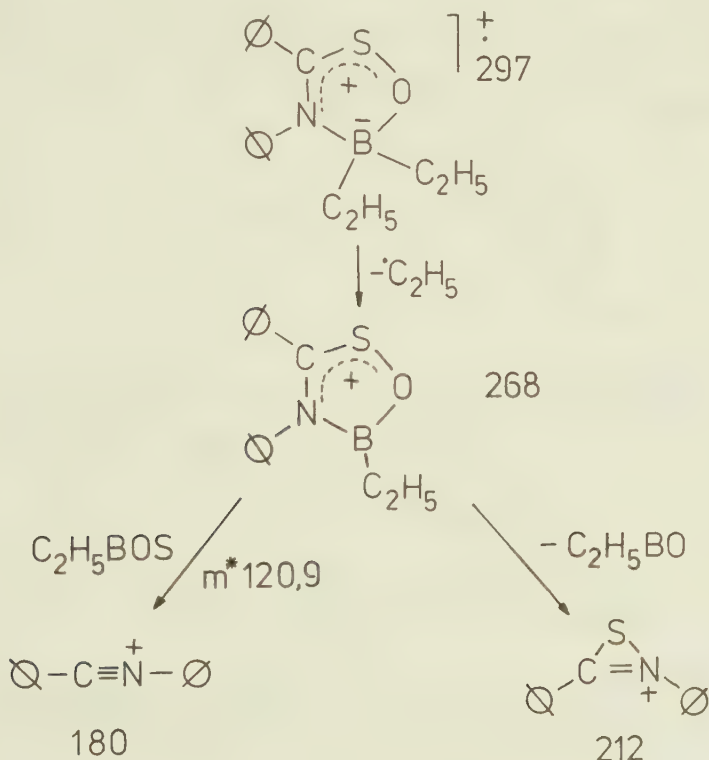


80 mg in CCl_4 ; innerer Standard: TMS

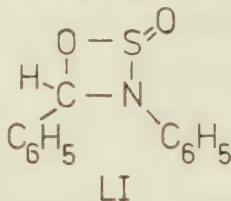
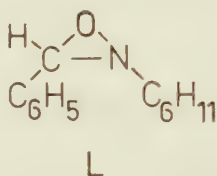
Das Multiplett der aromatischen Protonen zentriert um $2,8\tau$ und die Signalgruppe zwischen $8,9$ und $9,7\tau$ entsprechen der Integration nach der gleichen Zahl von je 10 Protonen. Das Multiplett für die Äthylgruppen am Boratom gleicht bis in Details dem in XV, ein weiterer Hinweis für die cyclische Struktur der Verbindung.

c) Massenspektrum

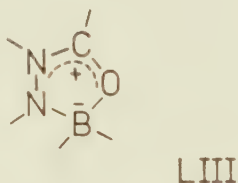
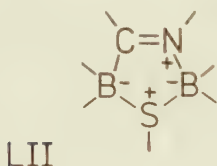
Das Fragmentierungsschema zeigt völlige Übereinstimmung mit dem von XLVIII, eine Tatsache, die unter Berücksichtigung der lediglich verschiedenen Substituenten am Bor eine identische Struktur voraussetzt.



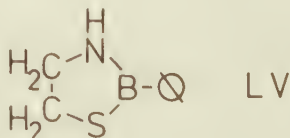
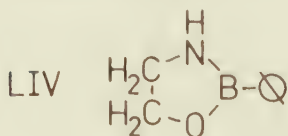
Mit der Synthese von XLVIII und XLIX sind meines Wissens zum ersten Mal Fünfring-Heterocyclen dargestellt worden, deren Ringatome alle unterschiedlich sind. Für Drei- und Vierringe sind derartige Verbindungen beschrieben, wie zum Beispiel L⁵²⁾ und LI⁵³⁾.



Für Fünfringe finden sich in der Literatur lediglich Strukturen, die vier unterschiedliche Atome im Ring aufweisen. Heterocyclen dieser Art wurden beispielsweise von A. Grote⁴⁴⁾ (LII) und M. Hempel⁶⁾ (LIII) synthetisiert.



Auch einige monocyclische Verbindungen der vorliegenden Arbeit (XX und XXVI) gehören in diese Gruppe, ebenso die borhaltigen Heterocyclen LIV und LV⁵⁴⁾.

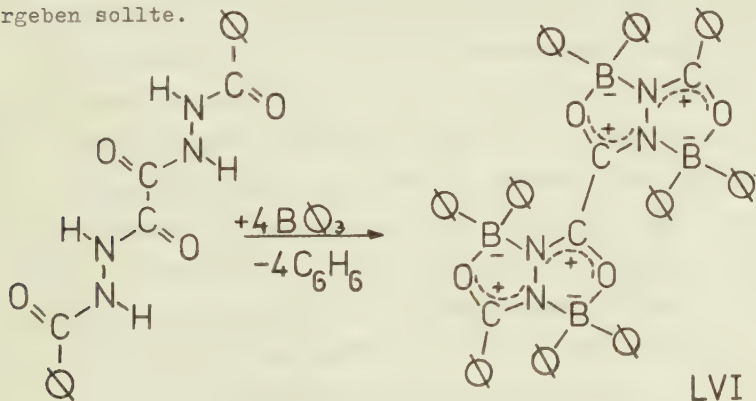


Das Ringsystem S-O-B-N-C- stellt also eine neue Elementkombination dar. Das Studium der Ringgeometrie und der Bindungsverhältnisse sollte nicht uninteressant sein.

6. Ausblick und Überlegungen über weitere Reaktionen

Nachdem in dieser Arbeit die präparativen Voraussetzungen zur Synthese derartiger Betaine geschaffen wurden, ergeben sich einige interessante Aspekte, die die Synthese und die Eigenschaften weiterer Verbindungen dieser Art betreffen.

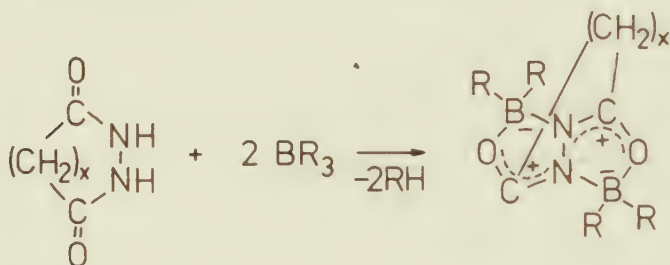
An erster Stelle muß daran gedacht werden, das elektronenarme π -System der bicyclischen Grundstruktur IV durch geeignete Substituenten R' zu erweitern bzw. zu verändern. Der Übergang von R' = OC₂H₅ zu R' = Phenyl, der von dem Auftreten der Fluoreszenz begleitet wird, zeigt, daß der Einfluß von R' auf das Molekül sehr groß ist und sich durch Einführung geeigneter Substituenten weitere Effekte erzielen lassen. Eine unmittelbare Verknüpfung dieser Heterocyclen miteinander erscheint dabei besonders interessant. Sie kann erreicht werden, wenn im einfachsten Fall Oxalsäure-bis [β -benzoylhydrazid]⁷³⁾ eingesetzt wird, das mit Triphenylboran LVI ergeben sollte.



Eventuell lassen sich auch oligomeres oder polymeres Oxalsäurehydrazid umsetzen⁷⁴⁾, was zu einer erheblichen Erweiterung des

elektronenarmen Systems führen würde. Die Eigenschaften derartiger Verbindungen (Leitfähigkeit ?) sind sicher nicht uninteressant.

Ausgehend von intramolekularen Hydraziden langkettiger Dicarbonsäuren, die erstaunlicherweise in der Literatur nicht beschrieben sind, ließen sich auf diese Weise Ansaverbindungen erhalten. Die Synthese der Hydrazide sollte dabei kein unüberwindbares Hindernis darstellen.



Ebenfalls lohnend ist die weitere Untersuchung der Reaktion zwischen Orthoaminobenzophenon und Boranen. Orientierende Versuche mit Tribenzylboran und Triäthylboran zeigen, daß auch mit diesen Boranen die Reaktion schon bei Raumtemperatur einsetzt. Anscheinend bestehen aber im Gegensatz zur Umsetzung mit Triphenylboran Möglichkeiten zu einer Weiterreaktion. Am Beginn liegt aber sicherlich auch eine chinoide Struktur vor, da tief violett gefärbte Lösungen entstehen. In diesem Zusammenhang soll noch auf die Umsetzung von Indigo mit Triphenylboran hingewiesen werden, die bei analoger Reaktion ein interessantes Endprodukt liefern sollte.

Ob bei den Verbindungen, die eine N-H-Gruppe enthalten, das Proton substituierbar ist, müßte ebenfalls geklärt werden.

Es erscheint immerhin bemerkenswert, daß hier aus sehr einfach gebauten Ausgangsmolekülen ohne Schwierigkeiten komplizierte Strukturen mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen zu erhalten sind. Zu der ursprünglichen Absicht, das Reaktionsprodukt einer Umsetzung aufzuklären und dafür einen plausiblen Mechanismus dieser Reaktion zu formulieren, kam der Wunsch hinzu, Varianten, die sich mit der ursprünglichen Umsetzung nicht darstellen ließen, auf anderen Wegen zu erhalten. Die Tatsache, daß diese Synthesen unter geeigneten Bedingungen sehr glatt und eindeutig abliefen, gab den Anstoß, damit weitere ähnliche Verbindungen darzustellen, womit die Möglichkeit zu Vergleichen gegeben war. Eine Anzahl weiterer Reaktionen zeigte, daß sich diese Methode auch zur Synthese der verschiedensten Heterocyclen anwenden läßt. Die dargestellten Verbindungen, in denen verschiedene Elementanordnungen und neue Elementkombinationen vorliegen, bieten mit ihren ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen Anreiz zu interessanten Untersuchungen.

6. Nomenklaturvorschlag

Zweckmäßig wird die Nomenklatur nach W.Holland⁵⁵⁾ benutzt, die von dem zugehörigen Kohlenstoffgrundgerüst ausgeht. Berücksichtigt man außerdem noch die Ladungen der Atome (man muß dazu eine geeignete mesomere Grenzform zugrunde legen), so kann man XXVII als

2,6-Diphenyl-4,4,8,8-tetrabenzyl-1,5-diazonia-3,7-dioxa-

4,8-diborinata-bicyclo[3.3.0]octadien(1,5)

oder XXXVIII als

2,6-Diphenyl-4,4,8,8-tetra(p-methylphenyl)-1,5-diaza-3,7-diazonia-

4,8-diborinata-bicyclo[3.3.0]octadien(1,5)

bezeichnet werden. Alle übrigen Betainstrukturen lassen sich analog benennen.

Der Heterocyclus XLVIII erhält auf diese Weise die Bezeichnung:

3,3-Dibenzyl-4,5-diphenyl-1-thia-2-oxa-3-borinata-

4-azonia-cyclopenten(4).

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

Folgende analytische Geräte wurden während der Arbeit benutzt:

IR-Spektrophotometer Beckman IR 12 mit Gitteroptik,

IR-Spektrophotometer Beckman Acculab 3,

Leitz-Doppelstrahl-Infrarotgerät Nr.86 mit Steinsalzoptik,

Kernresonanzspektrograph JNM-C-60 HL (Jeol),

Fluoreszenzspektrometer Perkin-Elmer MPF-3L,

UV-Photometer Leitz Unicam SP 800,

Massenspektrometer Varian MAT CH-4B, EFO-4B-Quelle, Elektronenstoß (70eV), Direkteinlaß (bzw. HTE 150°C), Beschleunigungsspannung 3kV, Quellentemp. 150-180°C.

Um bei den Reaktionen den nötigen Luftausschluß zu gewährleisten, wurden Schlenkrohre oder kleine Zweihalskolben mit N₂-Ansatz benutzt. Zweckmäßig ist das Arbeiten unter einem geringen Überdruck (10mm Hg). Das ist allerdings nur dann ohne zu großen Stickstoffverbrauch möglich, wenn ein Membranventil zu Hilfe genommen wird, das einen konstanten Überdruck bei allen Operationen gewährleistet und bei geöffneter Apparatur eine ausreichende Menge Schutzgas zur Verfügung stellt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den jeweils üblichen Vorschriften absolutiert und in Stickstoffatmosphäre destilliert. Die Schmelzpunkte wurden im zugeschmolzenen Röhrchen unter Schutzgas gemessen. Das Temperaturintervall wurde vom ersten erkennbaren Erweichen bis zum Verschwinden der letzten Festsubstanz angegeben. Das erschien besonders in Hinblick auf die Erfahrungen mit Triphenylboran gerechtfertigt. Auf diese Weise werden die Schmelz-

punkte der zum Vergleich mitgemessenen Testsubstanzen bestenfalls innerhalb eines Intervalls von $1,5-2^{\circ}\text{C}$ gefunden. Eine weitere Ursache der teilweise unscharfen Schmelzpunkte ist im Zuschmelzen des Röhrchens zu suchen, bei dem sich geringste Mengen Substanz im oberen Röhrchenteil zersetzen.

Alle IR-spektren, soweit nicht anders vermerkt, wurden als KBr-preßling vermessen, die unter N_2 präpariert wurden. Dabei läßt sich eine OH-Absorption bei 3400cm^{-1} nicht vermeiden. Ihre Intensität nimmt mit der Reibdauer stark zu. Bei zu kurzer Reibdauer entsteht andererseits ein trüber Preßling, der im kurzwelligen Bereich absorbiert. Beide nachteiligen Effekte müssen gegeneinander abgewogen und durch einen Kompromiß möglichst klein gehalten werden.

Die stets zu tiefen Kohlenstoffwerte der Mikroanalysen sind auf die von P. Arthur et al. beschriebene Bildung von Borcarbid zurückzuführen⁷⁵⁾.

2. Zur Darstellung einiger Ausgangsverbindungen

2.1. N'-Benzoylazocarbonsäureäthylester

Die Verbindung wurde zuerst von H.Bock und J.Kroner⁵⁶⁾ beschrieben, die als Oxidationsmittel N-Bromsuccinimid verwendeten.

2.1.1. N'-Benzoylhydrazincarbonsäureäthylester

70g (0,5Mol) Benzoesäurehydrazid werden in 300ml Äthanol gelöst, und zur siedenden Lösung 54g (0,5Mol) Chlorameisensäureäthylester getropft. Nach 2h läßt man abkühlen und filtriert den farblosen Niederschlag ab, der mit reichlich kaltem Wasser gewaschen wird. Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert.

Farblose Nadeln; Smp.: 124-126°C, 78g (0,38Mol) = 75% d.Th.

Analyse: $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (208,22)

ber.: C 57,68 H 5,81 N 13,45

gef.: C 57,58 H 5,75 N 13,54

IR (KBr): ν C=O 1723 und 1650 cm^{-1}

ν C-O-C 1265 cm^{-1}

NMR: NH τ = 0,32 und 1,77; Aromat. H τ = 2,1 und 2,55

CH₂ τ = 5,93 (Q); CH₃ τ = 8,85 (T)

in d₆-Aceton (Standard TMS)

MS: M^+ = m/e 208; $(M-OCH_2CH_3)^+$ = m/e 163;

$(M-HOCH_2-CH_3)^+$ m/e = 162; m/e = 105; m/e = 77

2.1.2. N'-Benzoyl-azocarbonsäureäthylester

10g (48mMol) des N'-Benzoylhydrazincarbonsäureesters werden in 150ml Aceton-Benzol-Gemisch (1:1) gelöst und im Scheidetrichter mit 140ml einer 1n Natriumhypochloritlösung mit ~150g Eis ver-

setzt. Die organische Phase färbt sich sofort dunkelrot. Nach dem Ansäuern mit 10ml Eisessig tritt weitere Farbvertiefung ein. Nachdem einige Male kräftig durchgeschüttelt worden ist, wird die organische Phase abgetrennt, sechsmal mit je 100ml Eiswasser gewaschen und das Benzol, ohne zu erwärmen, abgezogen. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Sdp.: $55^{\circ}\text{C}/0,001$ Torr, rotes Öl; Smp.: 12°C ; Ausbeute: 6,8g (32mmol) = 68% d. Th.; zersetzt sich bei Zimmertemperatur langsam unter Gasentwicklung.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (206,20)

ber.: C 58,25 H 4,89 N 13,59

gef.: C 58,03 H 4,88 N 13,62

IR (Film): $\nu_{\text{C=O}}$ 1775 und 1725 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1240 cm^{-1}

NMR: aromatische H $\tau = 2,1$ und $2,5$; CH_2 $\tau = 5,53$;
 CH_3 $\tau = 8,60$

Lösung in CCl_4 (Standard TMS)

MS: $\text{M}^+ = m/e$ 206; $(\text{M-O})^+ = m/e$ 190; $(\text{M-C}_2\text{H}_4\text{O})^+ = m/e$ 162

2.2. Darstellung von Azodibenzoyl

Die Oxidation von NN'-Dibenzoylhydrazin ist mehrfach mit den verschiedensten Oxidationsmitteln beschrieben⁵⁷).

Nach eigenen Erfahrungen wird Azodibenzoyl am besten wie folgt dargestellt:

In einem Scheidetrichter werden zu einer Mischung von 180ml Aceton und 100ml Wasser mit ungefähr derselben Menge Eis 6g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Dann wird mit 150ml Äther überschichtet und 10g

(42mmol) Dibenzoylhydrazin eingetragen. Darauf werden 200ml einer eisgekühlten 1n Natriumhypochloritlösung, die annähernd neutral sein sollte, zugesetzt und kräftig geschüttelt. Ist die Reaktion beendet (das N,N'-Dibenzoylhydrazin ist fast ganz verschwunden), wird die dunkelrote organische Phase abgetrennt, dreimal mit 100ml Eiswasser gewaschen und mit Na_2SO_4 im Kühlschrank getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird der Äther ohne zu erwärmen am Rotationsverdampfer abgezogen. Dabei fallen aus der sich stark abkühlenden Lösung orangefarbene Kristalle aus, die rasch abgesaugt, mit kaltem Petroläther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute: 7,2g (30mmol) = 71% d.Th. Smp.: 117-118°C. Azobenzoyl zeigt im Massenspektrum ein ungewöhnliches Verhalten. Basispeak ist das Ion der Masse 222, das aus dem nicht sichtbaren Moleküllion (m/e 238) durch Abspaltung von Sauerstoff aus der Carbonylgruppe entstanden ist. Diese Reaktion tritt auch thermisch ein⁵⁸⁾.

2.3. Darstellung von Triphenylboran und Tri-p-tolylboran

Das Triphenylboran wird, wie schon unter ⁸⁾ beschrieben, über sein Ammoniakaddukt dargestellt. Die dort angegebene Vorschrift wurde lediglich dahingehend modifiziert, daß die Zersetzung mit ätherischer Schwefelsäure durchgeführt wurde, die sich sehr viel besser dosieren läßt, als das Salzsäuregas. Das unter ⁸⁾ erwähnte Verhalten des Triphenylborans beim Schmelzen war Anlaß, diese Verbindung Zonenzuschmelzen. Obwohl auf diese Weise eine sehr reine Probe Triphenylboran gewonnen wurde (glasklare, große Kristalle in den beiden hinteren Dritteln des Röhrchens), konnte das Schmelzverhalten nicht geändert werden. Nach wie vor wurde ein

Schmelzpunkt zwischen 138 und 156°C gefunden.

Analog zur Darstellung des Triphenylborans wurde auch das Tri-p-tolylboran dargestellt.

2.4. Darstellung von Tri-(p-Fluorphenyl)boran

Nach einer Vorschrift von Gilman und Mc.Cracken⁵⁹⁾ wird aus 25g (0,14 Mol) p-Bromfluorbenzol und 3,4g (0,14 Mol) Magnesium eine Grignardlösung bereitet, in die 7g (0,05 Mol) Bortrifluoridätherat im doppelten Volumen Äther gelöst langsam zugetropft wird. Es bilden sich zwei Phasen, die getrennt werden. Die untere wird mit 200ml Petroläther extrahiert, wobei sie zu einem Kristallbrei erstarrt. Der Äther der ätherischen Phase wird weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit dem Petrolätherextrakt vereinigt. Nachdem von einem in Petroläther unlöslichen Anteil abdekantiert worden ist, wird in die gelbe Lösung ein kräftiger Ammoniakstrom eingeleitet. Es fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Petroläther gewaschen wird.

11g (35 mMol) = 70% der Theorie; Smp.: 209-212°C

Das Ammoniakaddukt des Tri-(p-fluorphenyl)borans wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Borans verwendet. Es enthält als Verunreinigungen verschiedene, fluorsubstituierte Diphenyl und Terphenylderivate.

5g (16mMol) des Ammoniakadduktes werden in 20ml Äther gelöst bzw. suspendiert und eine Lösung von 1,6g (16 mMol) Schwefelsäure in 20 ml Äther zugetropft. Danach werden 2g Natriumcarbonat zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man gelbliche Blättchen.

Ausbeute: 4,5g (15 mMol) = 95% der Theorie ; Smp.: 133-137°C

3. Durchführung der Versuche

3.1. Kreuzungsversuch

In 20 ml Äther werden 1g Triäthylboran (10 mMol) gelöst und auf -100°C gekühlt. Nachdem ein Tropfen einer Lösung von 3,5g (20mMol) Azodicarbonsäurediäthylester in 20 ml Äther zugegeben ist, wird die gelbe Lösung langsam erwärmt. Bei -80°C erfolgt langsame Entfärbung, die bei -60°C schneller wird. Bei dieser Temperatur wird nun so lange Azoester zugegeben, bis keine Entfärbung mehr eintritt (ungefähr die Hälfte der Lösung). Dann wird wieder auf -80°C gekühlt, und 1,8g Tributylboran (10 mMol) zugegeben. Darauf wird bis zur beginnenden Entfärbung erwärmt und bei -30°C der restliche Azoester langsam zugetropft, worauf das Kühlbad entfernt wird. Bei -10°C fällt Hydrazoester aus. Nach dem Abziehen des Äthers wird das Produkt in Petroläther aufgenommen und der Hydrazoester abfiltriert (1,6g = 9mMol; Ausbeute 92%). Nach dem Entfernen des Petroläthers bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die alsbald teilweise zu Kristallen erstarrt. Zur Entnahme einer Probe für die Aufnahme des Massenspektrums wurden sie wieder geschmolzen, um die Anreicherung einer Komponente zu vermeiden. Einlaß: HTE 150°C
Nach dem Massenspektrum handelt es sich um ein Gemisch aus XV, XVI und XVII.

3.2. Umsetzung von Boraphenalen mit Azodicarbonsäurediäthylester

3,8g (22 mMol) Boraphenalen werden in 20 ml THF vorgelegt und 3,8g (22 mMol) Azodicarbonester im gleichen Lösungsmittel zugegeben. Bei Raumtemperatur erfolgt rasche Reaktion unter kräftiger Erwärmung. Die gelbe Lösung wird am Wasserstrahlvakuum eingeeengt und im Hochvakuum bei 70°C das restliche Lösungsmittel

entfernt. Das gelbe glasartige Produkt XX (7,6g = 22 mmol; Rohausbeute 100%) wird mehrfach mit siedendem Petroläther digeriert und getrocknet. Dieses Produkt wurde zur Aufnahme der verschiedenen Spektren herangezogen. Ein Destillationsversuch scheiterte, ebenso mehrere Versuche, die Verbindung in kristalliner Form zu erhalten. Eine weitere Umsetzung mit Azodicarbonsäuredimethylester erbrachte ebenfalls kein besseres Ergebnis.

3.3. Darstellung von XXI aus 9-BBN und Azodicarbonsäurediäthylester.

Zu einer Suspension von 3,5g (29mmol) 9-BBN in CH_2Cl_2 werden 5,7g (32mmol) Azoester zugetropft. Die Reaktion springt erst nach Erwärmen mit heißem Wasser an und unterhält sich danach von selbst. Kurz vor dem Ende der Reaktion fällt ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt wird. Das Gemisch aus XXI und Hydrazindicarbonsäurediäthylester wird durch Sublimation im Hochvakuum bei 170°C getrennt, bei der XXI im Rückstand bleibt. Aus Xylol umkristallisiert erhält man große, farblose Kristalle, die bei $233\text{--}235^\circ\text{C}$ schmelzen. Ausbeute: 5,7g (27mmol) 94% d.Th. Die Kristalle zeigen an Luft erst nach Tagen Zersetzungserscheinungen. Lösungen werden rasch hydrolysiert.

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (416,19)

ber.: C 62,57 H 9,20 N 6,73

gef.: C 62,20 H 9,22 N 6,58

3.4. Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Tri-s-butylboran ⁶⁰⁾

Zu einer Lösung von 3,9g (21mMol) Tri-s-butylboran in 10ml Di-n-butyläther wird bei 0°C ein Tropfen Azodicarbonester zugegeben. Die Reaktion setzt bei 40°C ein. Nachdem die gesamte Menge (3,7g, 21mMol) zugegeben ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 20ml Petroläther aufgenommen. Der unlösliche Anteil (Hydrazoester 1,6g, 8,9mMol; 85%) wird abfiltriert und die Verbindung durch Einengen der Lösung zur Kristallisation gebracht. Farblose Kristalle, Smp.: 53-57°C. Ausbeute: 3,0g (7mMol) = 66% d.Th.

Analyse: $C_{22}H_{46}B_2N_2O_4$ (424,26)

ber.: C 62,27 H 10,93 N 6,60

gef.: C 61,87 H 10,76 N 6,53

3.5. Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Tri-i-butylboran ⁶¹⁾

Vorschrift analog 3.4. Ansatz: 4,4g (24 mMol) Tri-i-butylboran
4,2g (24 mMol) Azoester

Zum Unterschied von 3.4. setzt hier die Reaktion schon bei -5°C ein. Ausbeute: 1,9g (22mMol) Hydrazoester = 91% d.Th.

Farblose Kristalle Smp.: 42-45°C; 3,6g (17mMol) = 71% d.Th.

Analyse: $C_{22}H_{46}B_2N_2O_4$ (424,26)

ber.: C 62,27 H 10,93 N 6,60

gef.: C 61,76 H 10,78 N 6,49

3.6. Umsetzung von Triäthylboran mit Azodicarbonsäurediäthylester in Gegenwart von Jod

1,9g (19mmol) Triäthylboran werden in 10ml n-Heptan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dann wird eine Lösung 3,2g (18mmol) Azodicarbonsäureester und 100mg Jod in 5ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach kurzer Zeit fällt Hydrazoester aus. Nach beendeter Reaktion werden der Hydrazoester abfiltriert (1,5g, 8mmol; 92%) und die Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation im Hochvakuum ergibt 1,9g (6mmol) = 66% d.Th. schwach gelb gefärbtes KV, dessen IR-Spektrum mit einem Vergleichspräparat ⁸⁾ identisch ist.

3.7. Umsetzung von Tricyclohexylboran mit Azodicarbonsäuredimethylester

8,4g (32mmol) werden mit 4,4g (30mmol) Azodicarbonsäuredimethylester in 20ml Xylol auf 120°C 2 Stunden erhitzt, nachdem bei tieferen Temperaturen in Ather keine Reaktion eintrat. Vom dunklen, teilweise kristallinen Reaktionsgemisch wird das Lösungsmittel abgezogen und gaschromatographisch untersucht. Man findet Cyclohexan und nicht, wie bei einem zu 3.4. und 3.5. analogen Reaktionsverlauf erwartet, Cyclohexen. Das Reaktionsgemisch wird mit Petroläther gekocht und die gelblichen Kristalle aus Xylol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp.: 168-175°C unter Zersetzung. Ausbeute: 1,1g (2mmol); 1% (berechnet auf die Menge, die im Fall der normalen Azoesterreaktion anfällt).

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (500,36)

ber.: C 67,19 H 10,07 N 5,60

gef.: C 66,83 H 9,96 N 5,57

3.8. Umsetzung von Azodibenzoyl mit Tribenzylboran⁶²⁾

1,3g (4,6mMol) Tribenzylboran werden in 3ml CH_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von 1g (4,2mMol) Azodibenzoyl in CH_2Cl_2 bei 0°C zutropft. Es erfolgt sofort Entfärbung, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 20ml Petroläther ausgekocht und heiß filtriert. Hellgelbe Kristalle, die nach den Spektren aus einem Gemisch von XXVI und XXVII bestehen, in dem XXVI überwiegt.

3.9. Umsetzung von N'-Benzoylazocarbonsäureäthylester mit Tribenzylboran

2,4g (8,5mMol) Tribenzylboran werden in 10 ml THF auf -90°C gekühlt und die Lösung der Azoverbindung (1,6g; 8mMol) im gleichen Lösungsmittel auf einmal zugegeben. Beim langsamen Erwärmen tritt bei -60°C ein hellgelber Niederschlag auf, bei -30°C liegt eine gelbe Lösung vor und erst gegen -5°C tritt deutlich eine Farbänderung ein. Bei Zimmertemperatur liegt eine blaßgelbe Lösung vor, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zu einem hellgelben Öl erstarrt. Rohprodukt: 4,0-4,1g. Mit drei Portionen von je 4ml Petroläther wird das überschüssige Tribenzylboran ausgewaschen, indem bis zum Sieden erwärmt, abgekühlt und dekantiert wird. Das zurückbleibende gelbe Harz erweist sich als Gemisch aus XXVIII, XXIX und XXX (2,1g). Es wurde in dieser Form für die verschiedenen analytischen Methoden herangezogen.

3.10. Umsetzung von N'-Benzoyl-azocarbonsäureäthylester mit Triäthylboran zu XXXI

In einem Schlenkrohr werden 3g (31mmol) Triäthylboran in 10ml Diäthylester vorgelegt und die ätherische Lösung der Azoverbindung (6g; 29mmol) bei -60°C zugetropft. Es tritt augenblickliche Entfärbung ein. Das sich bildende Athylen entweicht erst bei höherer Temperatur und wird als Dibromäthan nachgewiesen. Nach beendeter Reaktion wird der Äther entfernt und mit 20ml Petroläther aufgenommen. Der Niederschlag von N'-Benzoyl-hydrazincarbonsäureäthylester (Smp.: $121-122^{\circ}\text{C}$) wird abfiltriert (2,8g; 14mmol; 92% d.Th.) und der Petroläther wieder entfernt. Das Rohprodukt (4,4g; 13mmol; 87% d.Th.) wird im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf (0,3g) wird die Hauptfraktion bei $120^{\circ}\text{C}/0,001$ Torr aufgefangen. Das Destillat erstarrt zu fast farblosen Kristallen (3,8g; 11mmol; 75% d.Th.) vom Smp.: $43-47^{\circ}\text{C}$.

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (344,19)

ber.: C 62,81 H 8,78 N 8,14

gef.: C 63,03 H 8,54 N 8,58

3.11. Umsetzung von NN'-Dibenzoylbenzylhydrazin mit Tribenzylboran zu XXVI

3,2g (9,7mmol) NN'-Dibenzoyl-benzylhydrazin werden mit 3,1g Boran (11mmol) in einem Schlenkrohr langsam erhitzt. Bei 100°C ist alles geschmolzen; die Reaktion setzt bei $200-220^{\circ}\text{C}$ ein, wobei die gelbe Flüssigkeit plötzlich heftig zu sieden beginnt. Eine farblose Flüssigkeit kondensiert an der Gefäßwand. Nach 15 Minuten läßt man etwas abkühlen und zieht die flüchtigen Reaktions-

produkte im Ölpumpenvakuum ab. Der gelbe, kristalline Rückstand wird mehrmals mit kleinen Portionen absolutem CH_2Cl_2 gewaschen, wobei der gelbe Anteil in Lösung geht. Von den farblosen Kristallen erhält man 4,2g (8 mmol; 83% d.Th.), die aus Xylol umkristallisiert analysenrein anfallen. Smp.: $180-190^\circ\text{C}$. Beim Umkristallisieren und auch beim Erhitzen in Substanz färbt sich die Verbindung tiefgelb, wird beim Abkühlen aber wieder farblos. An Luft zeigt die Verbindung auch nach Tagen kein verändertes Infrarotspektrum.

Analyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2$ (522,46)

ber.: C 78,81 H 5,98 N 5,36

C 78,86 H 5,96 N 5,33

3.12 Umsetzung von Dibenzoylhydrazin mit Tribenzylboran zu XXVII

Ein Gemisch aus 2,3g Dibenzoylhydrazin⁶³⁾ (10mmol) und 5,9g (21mmol) Tribenzylboran werden in 20 ml Xylol zur Siedetemperatur erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei tief gelb. Nach zwei Stunden läßt man abkühlen, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit warmen Petroläther. Das Rohprodukt (5,2g) wird aus möglichst wenig Xylol umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum bei 150°C zwei Stunden getrocknet.

Smp.: $184-187^\circ\text{C}$; Ausbeute: 4,8g (8mmol); 80% d.Th.

Analyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (624,41)

ber.: C 80,79 H 6,13 N 4,49

gef.: C 79,93 H 6,03 N 4,42

3.13. Umsetzung von Dibenzoylhydrazin mit Tri(2-phenyläthyl)-boran zu XXXIII

6,1g (19,1 mMol) Tri(2-phenyläthyl)boran⁶⁴⁾ werden mit 2,2g (9 mMol) Dibenzoylhydrazin zwei Stunden auf 170°C erwärmt. Das entstehende Äthylbenzol wird abgezogen und IR-spektroskopisch identifiziert. 1,3g (12 mMol); 65% d.Th. Der zurückbleibende Kristallbrei wird 2 mal mit 5 ml Petroläther gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Zur Entfernung von Tri(2-phenyläthyl)boroxol muß drei Stunden im Vakuum auf 150°C erwärmt werden. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert.
Smp.: 121-127°C; Ausbeute: 4,3g (7 mMol); 68% d.Th.

Analyse: $C_{46}H_{46}B_2N_2O_2$ (680,53)

ber.: C 81,19 H 6,81 N 4,12

gef.: C 80,56 H 6,70 N 3,83

3.14. Umsetzung von Diformylhydrazin mit Triphenylboran zu XXXIV

1,3g (15 mMol) Diformylhydrazin⁶⁵⁾ werden mit 7,0g (31 mMol) Triphenylboran in Xylol 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das entstehende Benzol destilliert ab und wird neben Xylol gaschromatographisch nachgewiesen. Der Rückstand, der nach dem Abziehen des Xylols verbleibt, wird mehrmals mit siedendem Petroläther digeriert und anschließend im Vakuum vier Stunden bei 160°C getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man farblose Kristalle. Smp.: 178-185°C(Z); 5,1g (12mMol); 82% d.Th.

Analyse: $C_{26}H_{22}B_2N_2O_2$ (416,12)

ber.: C 75,05 H 5,33 N 6,73

gef.: C 74,53 H 5,30 N 6,95

3.15. Umsetzung von Diformylhydrazin mit Tri(p-fluorphenyl)-
boran zu XXXV

Diformylhydrazin (340 mg/4 mMol) wird mit Tri(p-fluorphenyl)-boran(2,4g; 8 mMol) in 5 ml Xylol bis zur Siedetemperatur erhitzt. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Lösungsmittel und das entstandene Fluorbenzol werden mit der Ölpumpe abgezogen und das Fluorbenzol gaschromatographisch nachgewiesen. Die zurückbleibenden farblosen Kristalle werden mit Petroläther digeriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp.: 215-222°C; 1,4g (3 mMol); 73% d.Th.

Analyse: $C_{26}H_{18}B_2N_2O_2F_4$ (488,08)

ber.: C 63,98 H 3,72 N 5,74

gef.: C 64,03 H 3,68 N 5,74

3.16. Umsetzung von Diformylhydrazin mit Tribenzylboran zu XXXVI

In 10 ml Xylol werden 580 mg (6,5 mMol) Diformylhydrazin mit 3,9g (14 mMol) Tribenzylboran eine Stunde auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man farblose Nadeln, die mit reichlich Petroläther gewaschen werden. Smp.: 187-189°C; 2,4g (5mMol); 77% d.Th.

Analyse: $C_{30}H_{30}B_2N_2O_2$ (472,22)

ber.: C 76,30 H 6,40 N 5,93

C 75,73 H 6,30 N 5,91

3.17. Umsetzung von Diacetylhydrazin mit Triphenylboran zu XXXVII

1g (8mMol) Diacetylhydrazin⁶⁶⁾ wird in 15ml Xylol mit 4,2g (17mMol) Triphenylboran bei 160°C zur Umsetzung gebracht. Nach einer Stunde wird das Xylol abgezogen, der Rückstand mit Petroläther gewaschen und dann im Hochvakuum 4h auf 140°C erhitzt. Farblose Prismen; Smp.: 168-170°C; Ausbeute: 3,2g (7,2mMol) = 84% d.Th.

Analyse: $C_{28}H_{26}B_2N_2O_2$ (444,17)

ber.: C 75,71 H 5,90 N 6,31

gef.: C 75,45 H 5,62 N 6,03

3.18. Umsetzung von NN'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tri-p-tolylboran zu XXXVIII

4,7g (17mMol) Tri-p-tolylboran werden in 3ml Xylol mit 1,9g (8mMol) NN'-Bis(benzimidolyl)hydrazin⁶⁷⁾ auf 160-180°C erhitzt. Nach 2 Stunden wird der Rückstand erst mit 10ml siedendem Benzol, dann zweimal mit 10ml Petroläther digeriert und im Hochvakuum bei 180°C getrocknet. Ausbeute: 4,2g (7mMol) = 84% d.Th. Aus Xylol umkristallisiert erhältman fast farblose, kubusförmige Kristalle vom Smp.: 286-303°C.

Analyse: $C_{42}H_{40}B_2N_4$ (622,45)

ber.: C 81,04 H 6,48 N 9,00

gef.: C 80,98 H 6,44 N 9,19

3.19. Umsetzung von NN'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tribenzylboran zu XXXIX

Zwei Stunden lang werden 3,2g (9,0mmol) NN'-Bis(benzimidolyl)-hydrazin mit 5,3g (19mmol) Tribenzylboran auf 160-180°C erhitzt. Die tiefgelbe Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu gelben Kristallen, die mit heissem Benzol und anschließend mit Petroläther gewaschen werden. Ausbeute: 4,9g (8mmol) = 87% d.Th. Aus Xylol umkristallisiert erhält man gelbe Prismen; Smp.: 215-234°C (2)

Analyse: $C_{42}H_{40}B_2N_4$ (622,45)

ber.: C 81,04 H 6,48 N 9,00

gef.: C 80,96 H 6,35 N 9,07

3.20. Umsetzung von NN'-Bis(benzimidolyl)hydrazin mit Tricyclohexylboran zu XL

5,8g (22mmol) Tricyclohexylboran⁹⁾ werden mit 2,5g (10mmol) NN'-Bis(benzimidolyl)hydrazin in 3ml Xylol auf 170-180°C erhitzt. Nach 90 Minuten werden die flüchtigen Bestandteile abgezogen und das Rohprodukt mit heißem Benzol digeriert. Aus Xylol umkristallisiert und zwei Stunden im Vakuum bei 160°C getrocknet, erhält man blaßgelbe Kristalle vom Smp.: 188-195°C.

Ausbeute: 5,3g (9mmol) = 85% d.Th.

Analyse: $C_{38}H_{56}B_2N_4$ (590,54)

ber.: C 77,29 H 9,56 N 9,49

gef.: C 76,98 H 9,50 N 9,52

3.21. Umsetzung von Oxalsäuredianilid mit Triphenylboran zu XLII

1,3g (5,1mMol) Oxalsäuredianilid⁶⁹⁾ werden mit 2,9g (12mMol) Triphenylboran innig vermischt und in 5ml Xylol auf 160-170°C erhitzt. Die Reaktion ist nach vier Stunden beendet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand erst mit Benzol, danach mit Petroläther digeriert. Umkristallisieren aus Xylol ergibt farblose Kristalle, die sich ab 190°C anscheinend zersetzen (Braunfärbung). Ausbeute: 2,7g (5mMol) = 88% d.Th.

Analyse: $C_{38}H_{30}B_2N_2O_2$ (568,31)

ber.: C 80,30 H 5,32 N 4,93

gef.: C 80,12 H 5,25 N 5,01

3.22. Umsetzung von Oxalsäuredi-o-toluidid mit Triphenylboran

Vorschrift analog 3.21.

Ansatz: 1,1g (4mMol) Oxalsäure-o-toluidid⁶⁹⁾

2,4g (10mMol) Triphenylboran

Ausbeute: 1,9g (3mMol) XLIII = 78% d.Th.

Farblose Kristalle, die sich ab 200°C braun färben und bei 280°C erst teilweise geschmolzen sind.

Analyse: $C_{40}H_{34}B_2N_2O_2$ (596,36)

ber.: C 80,56 H 5,75 N 4,69

gef.: C 80,18 H 5,69 N 4,43

3.23. Umsetzung von o-Aminobenzophenon mit Triphenylboran zu XLIV

4,3g (18mmol) Triphenylboran werden mit 3,5g (18mmol) Orthoaminobenzophenon gemischt. Es tritt sofort eine schwache Rotfärbung auf, die beim Zugabe von Toluol (20ml) in eine kirschrote Farbe umschlägt. Nach kurzer Zeit fällt ein roter Niederschlag aus, den man nach 16 Stunden Rühren bei RT abfiltriert. Das Rohprodukt wird zweimal mit 30 cm³ Petroläther (50-60°C) aufgekocht und heiß filtriert. Rohausbeute: 6g (17mmol) = 93% d.Th. Davon werden 3g aus Xylol umkristallisiert. Die violetten, permanganatfarbigen Kristalle werden anschließend im Vakuum auf 170°C 3h erhitzt. Es sublimiert wenig Tetraphenyldiboroxid und Triphenylboran neben etwas Substanz. Smp.: 182-188°C

Analyse: C₂₅H₂₀BNO (361,26)

ber.: C 83,12 H 5,58 N 3,88

gef.: C 83,15 H 5,53 N 3,77

3.24. Umsetzung von Diaminoanthrachinon mit Triphenylboran zu XLV

2,7g (11mmol) 1,5-Diaminoanthrachinon (scharf getrocknet, feingepulvert) werden mit 6,1g (25mmol) Triphenylboran in 40ml Xylol zum Sieden erhitzt. Schon bei Raumtemperatur tritt eine intensive Blaufärbung des Reaktionsgemisches ein. Nach 3h wird das heiße Xylol dekantiert und mit 5ml Xylol erneut zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Dunkelblaue, fast schwarze Nadeln.

Ausbeute: 4,9g (9mmol) = 76,6% d.Th. Smp.: 202-206°C

Analyse: C₃₈H₂₈B₂N₂O₂ (566,29)

ber.: C 80,60 H 4,98 N 4,95

gef.: C 79,81 H 4,83 N 4,98

3.25. Umsetzung von Triphenylboran mit Benzilmonohydrazon zu XLVI

In einem Schlenkrohr werden 3,2g (14 mMol) gut getrocknetes Benzilmonohydrazon⁷⁰⁾ mit 3,7g (15mMol) Triphenylboran innig vermischt. Beim Erwärmen im Ölbad beginnt sich die Mischung rasch rotgelb zu färben. Bei 125-135°C ist eine dunkelrote Schmelze entstanden, die bei 140°C plötzlich erstarrt. Nach einer halben Stunde wird das entstandene Benzol abgezogen (0,9g; 11 mMol). Das feste Reaktionsprodukt wird zerstoßen und mit Petroläther in der Wärme digeriert. Nach dem Trocknen erhält man 5,4g (13,5 mMol) Rohprodukt (96% d.Th.). Aus Xylol umkristallisiert bleiben 5g prächtig orangerote Kristalle zurück. Das sind 90% Ausbeute, bezogen auf Benzilmonohydrazon. Beim scharfen Trocknen bei 160°C im Hochvakuum (2h) sublimiert neben wenig Substanz auch das restliche Triphenylboran und Tetraphenyldiboroxid. Danach ist die Substanz analysenrein.

Smp.: 176-180°C

Analyse: $C_{26}H_{21}BN_2O$ (388,29)

ber.: C 80,42 H 5,45 N 7,21

gef.: C 80,34 H 5,45 N 7,04

3.26. Umsetzung von Thio-benzanilid-S-oxid mit Tribenzylboran zum Addukt XLVII

18,5g (65 mMol) Tribenzylboran werden in 50 ml Äther gelöst und zu einer Suspension von 14,6g (64 mMol) Thiobenzanilid-S-oxid⁷¹⁾ in 50ml Äther zugetropft. Die Lösung erwärmt sich; die hellgelben Nadeln des S-Oxids verschwinden und werden durch einen etwas dunkler gefärbten, nicht mehr als kristallin erkennbaren

Niederschlag ersetzt. Die Farbe der Lösung vertieft sich. Man läßt über Nacht rühren und saugt den Niederschlag ab, der mit zweimal 20ml Petroläther gewaschen wird. Ausbeute: 32,9g (63mMol) = 99% d.Th. hellgelbes Pulver, das an der Luft sofort unter Rauchentwicklung oxidiert wird. Toluol wird nur sehr wenig gefunden.

3.27. Umsetzung des Adduktes XLVII zum Heterocyclus XLVIII

10,5g (20mMol) XLVII werden in 30ml absolutem n-Heptan 12h auf 80°C erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein dunkelbraunes Öl ab, welches zu großen gelben Kristallen erstarrt.

Ausbeute: 7,5g (18mMol) = 89% d.Th. Smp.: 92-95°C

Analyse: $C_{27}H_{24}BNOS$ (412,39)

ber.: C 76,96 H 5,74 N 3,33

gef.: C 76,81 H 5,73 N 3,42

3.28. Hydrolyse von XLVIII

0,8g (2mMol) XLVIII werden in 5ml Äther gelöst und mit 1ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein Niederschlag aus. Nach 15 min. wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet.

0,42g (2mMol) Thiobenzanilid-S-oxid = 96% d.Th.

3.29. Umsetzung von Thiobenzanilid-S-oxid mit Triäthylboran zu XLIV

4,2g (19mMol) Thiobenzanilid-S-oxid werden mit 4ml (2,8g; 28mMol) Triäthylboran in 40ml CCl_4 6h auf 60°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein hellgelber Feststoff (nach dem NMR der Reaktionslösung das Addukt) zurück, der sich spontan unter

heftiger Gasentwicklung (Äthan) in ein dunkelbraunes Öl umwandelt. Man nimmt in n-Heptan auf und filtriert eine geringe Menge eines unlöslichen Bestandteils ab. Das Öl wird danach aus der Lösung wieder ausgefroren (mehrfaches kurzes Eintauchen in flüssigen Stickstoff) und das Lösungsmittel abdekantiert. Das so gewonnene Rohprodukt wird im Hochvakuum in einer Kurzweg-
apperratur destilliert. Als Hauptfraktion erhält man bei 130-140°C/ 0,001 Torr eine rotgelbe, zähe Flüssigkeit, die an Luft sofort oxidiert wird, wobei wieder Thiobenzanilid-S-oxid entsteht. Ausbeute: 3,8g (13 mMol); 67% d.Th.

Analyse: $C_{17}H_{22}^{\text{BNOS}}$ (297,25)

ber.: C 68,69 H 6,79 N 4,72

gef.: C 68,54 H 6,75 N 4,68

Literaturverzeichnis

- 1) H.Steinberg, R.J.Brotherton, "Organoboron Chemistry",
Vol.2, S. 27, J.Wiley and Sons, Inc., New York, 1964,
- 2) H.Nöth in "Progress in Boron Chemistry" (Eds.: R.J.Brother-
ton, H.Steinberg), Vol.3, S.229ff, Pergamon Press, Oxford,
1970
- 3) A.Stock und E.Pohland, B., 59, 2215 (1926)
- 4) loc. cit. 1) S.175
- 5) H.Nöth, W.Regnet, H.Rihl, R.Standfest, B., 104, 722 (1971)
- 6) M.Hempel, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1975
- 7) D.Nolle und H.Nöth, Z.Naturf., 27b, 1425 (1972)
- 8) H.Baudisch, Diplomarbeit, Erlangen-Nürnberg (1971)
- 9) G.Hesse, H.Witte, Ang.Ch. 75, 791 (1963)
G.Hesse, H.Witte, A. 687, 1 (1965)
- 10) G.Bittner, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1967
- 11) M.E.D.Hillmann, Am.Soc. 84, 4715 (1962)
- 12) loc. cit. 8) S.18
- 13) A.Haag, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1965
G.Hesse und A.Haag, Tetrahedron Letters, 1123 (1965)
- 14) H.Meerwein, G.Hinz, H.Majert und H.Söhnke,
J.pr., 226, 1947 (1936)
- 15) A.Haag, unveröffentlichte Versuche (Colloquiumsvortrag
Erlangen 1968), loc. cit. 8)
- 16) A.G.Davies, K.G.Foot, B.P.Roberts und J.C.Scaiano
J.Organometal.Chem., 31, C1 (1971)

- 17) A.G.Davies, B.P.Roberts und J.C.Scaiano,
J.C.S. Perkin II., 803 (1972)
- 18) A.Haag, H.Baudisch, Tetrahedron Letters, 401 (1973)
- 19) R.H.Cragg in "International Review of Science,
Inorganic Chemistry Series Two",
(Eds.: H.J.Emeléus, M.F.Lappert), Volume 1, S.135
Butterworths. London (1975)
- 20) K.Niedenzu, J.Organometal.Chem., 75, 193 (1974)
- 21) E.F.Knights und H.C.Brown, Am.Soc., 90, 5281 (1968)
- 22) loc. cit. 8), S.8
- 23) R.Damico, J.Org.Chem., 1971 (1964)
- 24) H.Nöth, Z.Naturf., 16b, 470 (1961)
- 25) H.C.Brown, Chemistry in Britain, Vol.7, 464 (1971)
- 26) H.Nöth, W.Regnet in "International Symposium Boron-Nitrogen
Chemistry", Durham N.C., April, 1963,
Advances in Chemistry, Vol.42, S.171
- 27) M.Hempel, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg, 1971
- 28) H.Suhr, "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der
organischen Chemie", S. 145-147, Springer Verlag
Berlin, Heidelberg, New York, 1965
- 29) G.Koga, N.Koga und J.-P. Anselme in "The chemistry of the
hydrazo, azo and azoxy groups" (Ed.: S.Patai), S.861-935
John Wiley and Sons, London, 1975
- 30) loc. cit. 29, S. 893

- 31) W.A.Thaler und B.Franzus, J.Org.Chem., 29, 2226 (1964)
- 32) R.Huisgen und F.Jakob, A., 590, 37 (1954)
- 33) K.Alder und T.Noble, B., 76, 54 (1943)
- 34) G.O.Schenk und H.Formanek, Ang. Ch., 70, 505 (1958)
- 35) T.G.Brilkina und V.A.Shushunov, "Reaktions of Organometallic
Compounds with Oxygen and Peroxides" S. 74
Illiffe Books, London, 1969
- 36) L.Káhavec und K.W.F.Kohlrausch, B., 93, 161 (1960)
- 37) M.J.Polissar, Am.Soc., 52, 963 (1930)
- 38) G.Sosnovsky, "Free Radikal Reaktionen in Preparative
Organic Chemistry" S.339
Macmillan Company, New York, 1964
- 39) S.G.Cohen, R.Zand und C.Steel, Am.Soc., 83, 2895 (1961)
- 40) D.Y.Curtin und T.C.Miller, J.Org.Chem., 25, 885 (1960)
- 41) H.Staudinger, Ang.Ch., 35, 657 (1922)
- 42) H.J.Hediger, "Infrarotspektroskopie" S.106
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt
am Main, 1971
- 43) loc. cit. 42, S 128
- 44) A.Grote, Dissertation Erlangen-Nürnberg, 1970
- 45) loc. cit. 42, S. 118
- 46) R.Hollenstein und W.v.Philipsborn, Helv., 56, 320 (1973)
D.Britton und W.E.Noland, J.Org.Chem., 27, 3218 (1962)
- 47) W.Otting und G.Staiger, B., 88, 828 (1955)

- 48) C.J.Pouchert "The Aldrich Library of Infrared Spectra"
Aldrich Chemical Company Inc., 1970, Nr. 666 E
- 49) loc. cit. 42, S. 108
- 50) S.Trofimenko, Am.Soc., 89, 7014 (1967)
- 51) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 3/2, S.487,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955)
- 52) L.Horner und E.Jürgens, B., 90, 2184 (1957)
- 53) N.S.Zefirov und T.M.Pozdnyakova, Zh.Org.Chim. 7 , 951-3
(1971)
- 54) R.H.Cragg, J.F.J.Todd, R.B.Turner und A.F.Weston
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 206-7 (1972)
- 55) W.Holland, "Die Nomenklatur in der organischen Chemie", S.106
H.Deutsch & Zürich, 1969
- 56) H.Bock und J.Kroner, B., 99, 2039 (1966)
- 57) loc. cit. 29, S.545 dort zitierte Literatur
- 58) R.Stolle und W.Reichert, J.pr., 123, 82 (1929)
- 59) H.Gilman, J.Mc.Cracken, Rec.Trav.Chim., 46, 463-472 (1927)
- 60) A.N.Nesmeyanov, K.A.Kocheshkov, "Methods of Elemento-Organic
Chemistry Vol.1, S.44, North-Holland Publ.Comp.Amsterdam, 1967
- 61) loc. cit. 60), S.44
- 62) R.Köster und G.Bruno A., 629, 101 (1960)
- 63) H.H.Hatt, Org.Synth., Coll. Vol.II, S.208 (1943)
- 64) loc. cit. 60), S.113

- 65) loc. cit. 48), Nr. 3406
- 66) R.Stolle, B., 32, 796 (1899)
- 67) A.Pinner, A., 297, 249 (1897)
- 68) loc. cit. 60) S.45
- 69) A.W.Hofmann, A., 142, 122 (1867)
- 70) C.F.H.Allen, Org.Syn., Coll. Vol.II, 497 (1943)
- 71) W.Walter, J.Curts und H.Pawelzik, A., 643, 29 (1961)
- 72) G. Baum, J. Organometal. Chem. 22, 269 (1970)
- 73) R.Stolle und W.Kind, J.pr. 70, 430 (1904)
- 74) Beilstein H 559; E I 243, II 514, III 1594
- 75) P.Arthur, R.Annino, P.Donahoo, Anal. Chem. 29, 1852 (1957)

L e b e n s l a u f

Hans Baudisch

geboren am 4. Mai 1942 in Zittau

als Sohn des Spediteurs Friedrich Baudisch

und seiner Ehefrau Margarete, geb. Strohbach.

Seit dem 5. April 1968 verheiratet, drei Kinder.

Schulbildung und Studium:

1948 - 1956 Volksschule in Zittau

1956 - 1960 Oberschule in Zittau

Reifezeugnis dieser Schule vom 6.6.1960

1961 - 1962 Ergänzungskurs zum Abitur in Erlangen

Seit dem Sommersemester 1962 Chemiestudium an der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 16.12.1965

Diplomchemiker-Hauptprüfung am 22.12.1969

Seit Oktober 1971 Verwalter einer wissenschaftlichen

Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie

Lehrstuhl I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

2. Hohl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990